

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Jean-Pierre MARCON

PREMIERE THESE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES SULFURES D'ACTINIDES

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 15 Janvier 1969 devant la Commission d'Examen

M. J. BENARD

Président

M.M. C. COLLONGUES

J. FLAHAUT

Examineurs

R. PASCARD

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Jean-Pierre MARCON

PREMIERE THESE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES SULFURES D'ACTINIDES

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 15 Janvier 1969 devant la Commission d'Examen

M. J. BENARD

Président

M.M. C. COLLONGUES

J. FLAHAUT

R. PASCARD

Examineurs

THÈSES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen

M. ZAMANSKY

MM. GRASSE	T Evolution des êtres organisés	MM. OLMER	T Energétique générale	MM. NICOLAS	Géologie appliquée
PREVOST	T Chimie organique	GAUTHIER	T Mécanique appliquée	PANIGEL	Biologie générale
WYART	T Minéralogie & cristallographie	BARCHEWITZ	T Chimie physique	RAVIER	T Pétrographie
TEISSIER	T Zoologie	BROSSEL	T Physique atomique	MOREL F.	T Physiologie comparée
AUGER	T Physique quantique & relativité	BUSER	T Physiologie comparée	ROSEAU	T Mécan. théorique des fluides
MONNIER	T Physiologie générale	CAMUS	T Physiologie végétale	ROUBINE	T Electronique E.S.E.
PIVETEAU	T Paléontologie	CURIEN	T Minéralogie & cristallographie	SILBER	T Chimie CPEM
ROCARD	T Physique E.N.S.	POSSOMPES	T Zoologie	UEBERSFELD	T Electronique
CARTAN	T Mathématiques E.N.S.	PULLMANN	T Chimie quantique	THIRY	T Mécanique céleste
LAFFITTE	T Chimie générale	TEILLAC	T Phys. nucléaire & radioactivité	ABELES	T Physique SPCN
N...	T Géométrie supérieure	VILLE	T Econométrie	AMAT	T Thermodynamique
COULOMB	T Physique du globe	FREYMANN	T Recherches physiques	BALKANSKI	Physique M.P.C.
CRETIEN	T Chimie minérale	ROLLET	T Chimie minérale	LE CORRE	T Electricité
BOCQUET	T Zoologie	Mlle JOSIEN	T Chimie SPCN	NATAF	T Physique nucléaire & radio-act.
KASTLER	T Physique E.N.S.	MM. CHEVALLEY	T Géométrie alg. & théo. des groupes	ECHALIER	Biologie animale CPEM
EPHRUSSI	T Génétique	GERMAIN	T Mécan. Théo. des fluides	BARRAUD	T Physique CPEM
GAUTHERET	T Chimie végétale CPEM	LUCAS G.	T Géologie	DARS	Géo. structurale & appliquée
LUCAS R.	T Recherches physiques	AILARD	T Chimie physique	CAMEFORT	Botanique (aggrégation)
THOMAS A.	T Biologie	BERTHELOT	T Physique des particules fonda.	VICHNIEWSKY	T Mécan. industrielle
MORAND	T Physique enseignement	BRICARD	T Mérologie	SIOWALT	Chimie SPCN
SOLEILLET	T Chimie CPEM	Mme ALBE-FESSARD	T Psycho-physiologie	BLAGUIERE	Automatique
FORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides	MM. JULIA	T Etude des molécules nat. com.	BARUCH	Physique propédeutique
DRACH	T Biologie maritime	MAGAT	T Physico-chimie des rayonnements	ARNOUS	T Physique théorique
QUENEY	T Météorologie & dynamique de l'atmosphère	MONOD	T Chimie du métabolisme	SLONINSKI	Génétique
GALLIEN	T Embryologie	BRUN	T Mécanique des fluides I	MALLIAVIN	T Math. propédeutique
Mlle CAUCHOIS	T Chimie Physique	Mme DUBREIL	T Mathématiques (Agrégation)	GAUDEMAR	Chimie propédeutique
MM. THELLIER	T Physique du Globe	Mme LELONG	T Mathématiques II E.N.S.	BROUSSE	T Mécanique théorique
PONCIN	T Mécanique générale	MM. BELLAIR	T Géologie S.P.C.N.	ROSCH	T Astronomie
DUBREIL	T Arithmétique & Théorie des nombres	BOUSSIÈRES	T Radiochimie	GUY	T Physique expérimentale
GAGNIARD	T Géophysique appliquée	Mme COUTURE	T Thermodynamique & mécan.	LAZARD	T Mathématiques MPC
CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire	MM. FRANC	Biologie animale CPEM	MOREL P.	Physique MPC
CUVILLIER	T Micropaléontologie	SCHNELL	T Botanique tropicale	ARSAC	Programmation
TRILLAT	T Microscopie & diffraction électronique	STOLKOWSKI	T Physiologie générale	LEFEBVRE	T Chimie MPC
WIEMANN	T Chimie organique & structurale	ACHER	T Chimie biologique	BOK	Physique fondamentale
VASSY	T Physique de l'atmosphère	BAUDOUIN	T Biologie animale CPEM	CHAPEVILLE	Biochimie
DESTOUCHES	T Théorie physique	BEAUMONT	Biologie animale SPCN	BENOIT	Physique CPEM
AMIEL	T Chimie générale	BLAMONT	Géophysique ionosphère	RIOT	Chimie CPEM
MATHIEU J.P.	T Physique optique	BOUREAU	T Botanique	JAUZEIN	Géologie ENS
COUTEAUX	T Cytologie	CURIE D.	Physique MGP	PREVOST G.	Biologie cellulaire
CHOQUET	T Théorie des fonctions & topologie	DURAND DELGA	T Géologie	FAVARD P.	Biologie animale CPEM
FELDMANN	T Biologie végétale marine	HELLER	T Physiologie végétale	Mme CHARNAUX-COTTON	Evol. des êtres organisés
JOST	T Physiologie comparée	TORTRAT	T Calcul des probabilités	Mlle FICINI	Chimie CPEM
FORTE	T Calcul des probabilités & physique math.	CAILLEUX	T Géologie SPCN	MM. LBQUEUX	Astronomie
SCHWARTZ	T Calcul différentiel & intégral	MAGNAN	T Physique électricité	COHEN TANNOUDJI	Physique atomique
CHOUARD	T Physiologie végétale	DAUDEL	T Mécanique ondulatoire	HERVE	T Mathématiques
MALAYARD	T Aviation (technique aéronautique)	Mme CHOQUET	T Mécanique analytique et	Mme PECKER-WIMEL	T Astrophysique
BRELOT	T Analyse supérieure	BRUHAT	mécanique céleste	MM. TAVERNIER	Physique PC
EICHHORN	T Botanique	Mlle VEIL	T Physiologie générale	DURAND M.	Biologie animale SPCN
BENARD	T Chimie appliquée	MM. LWOFF	T Microbiologie	PASCAUD	Physiologie
DIGUE	T Statistique mathématique	SIESTRUNCK	T Mécan. Phys. expérimentale	Mme PETIT	Biologie animale CPEM
SOU LAIRAC	T Psychophysiologie	CABANNES	T Mécanique théorique	MM. CAGNAC	Electricité
ULRICH	T Physiologie végétale appliquée	CAIRE	T Géo. phys. & géo. dynamique	FALK-VAIRANT	Physique nucléaire
KIRRMANN	T Théories chimiques	COMOLET	T Mécanique des fluides	KRANSER	T Mathématiques
CHADEFAUD	T Botanique	DELLOUE	T Physique de l'exosphère	BENZECCI	T Statistiques
Mlle LE BRETON	T Physiologie de la nutrition	HOUILLOIN	T Biologie animale	VINH MAU	Physique M.G.P.
MM. LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie	OLIVIER	T Anthropologie	DQUESNES	Physique CPEM
DEVILLERS	T Anatomie comparée	SAMUEL	T Math. (ENS jeunes filles)	SCHUTZENBERGER	T Programmation
EHRESMANN	T Topologie algébrique	DE POSSEL	T Analyse numérique	TREMILLON	Chimie MPC
FRANCON	T Physique SPCN	CHARLOT	T Chimie analytique	FAYARD	Chimie MPC
GLANGEAUD	T Géographie physique, géologie dynamique	CHATELET	T Chimie CPEM	BUVET	Chimie CPEM
GODEMENT	T Mathématiques MGP	MATTLER	T Physique SPCN	ATHIER	Minér. et cristallographie
PISOT	T Technique mathématiques de la physique	AUBOUIN	T Géologie	BONNEFILLE	Electrotechnique
ROCH	T Géologie	Mme BENOIT-GEUTAL	T Phys. nucléaire & radio-act.	Mme PUISEUX DAO	Biologie végétale
SCHATZMANN	T Astrophysique	MM. BOUGIS	Bio. vég. marine Villefranche s/mer	M. BERGER	T Géométrie supérieure
TERMIER	T Géologie générale	RIGAUDY	T Chimie SPCN	Mlle LIBERMANN	T Mathématiques
ZAMANSKY	T Mathématiques générales	COLLONGUES	T Chimie appliquée	MM. DEDONDER	T Biologie cellulaire
LENNUIER	T Physique M.G.P.	DUBERT	T Biochimie	DOUFOR	T Electronique I.U.T.
ROUTHIER	T Géologie appliquée	NOZIERES	T Chimie fondamentale	SCHAAI	Chimie CPEM
Mme TONNELAT	T Physique théorique	CADIOT	T Chimie organique	BAUCHOT	Anatomie comparée
MM. DIXMIER	T Mathématiques M.P.C.	IVANOFF	T Océanographie physique	LANCE	SV CPEM
SOUCRAY	T Chimie générale	FRANÇOIS	T Zoologie	GRAUD	Botanique E.N.S.
AGRAN	T Electrotechnique	TALBOT	T Génie chimique	HULIN	Physique PC
BRUSSET	T Chimie systématique	Mme NOUGAREDE	T Botanique	VIGIER	Génétique
LEVY	T Physique théorique des hautes énergies	MM. BRUHAT	T Mathématiques MPC	GUERN	Biologie végétale
Mme CHAIX	T Chimie biologique	FOURNET	Electricité générale	SLODZIAN	Physique CPEM
Mme HUREL PY	T Biologie végétale CPEM	DEHEUVELS	T Math. propédeutique	LACOMBE	Logique mathématique
MM. PANNETIER	T Chimie générale I	FURON	T Géologie SPCN	TAVLITZKI	Biologie cellulaire
NORMANT	T Synthèse organique	Mme GANS	T Génétique	ARVIEU	Physique CPEM
YVON	T Théories physiques	MM. GENEVES	T Biologie végétale CPEM	TAXI	B.A. CPEM
COTTE	T Chimie électricité	HUPE	T Pétrographie	COLLENOT	B.A. CPEM
DUBOIS J.E.	T Chimie organique physique	HOLLANDE	T Biologie générale	BASSELIER	Chimie propédeutique
LAMOTTE	T Zoologie E.N.S.	LIONS	T Analyse numérique	BADOUAL	Electronique I.U.T.
		MAITTE	T Chimie organique		

Le Secrétaire Général

R. POULLAIN



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551519_0039

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses dans les laboratoires des Services des Eléments Combustibles au Plutonium et d'Etudes Radio-Métallurgiques (Section d'Etudes des Céramiques à base de Plutonium). Je tiens à remercier Messieurs F. SEBILLEAU et P. BUSSY de m'avoir permis de l'accomplir et de m'avoir aidé par l'intérêt qu'ils lui ont porté.

A Monsieur R. COLLONGUES, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, j'exprime ma profonde reconnaissance pour avoir bien voulu accepter de diriger cette thèse, et pour l'intérêt qu'il a constamment porté à ce travail.

Je suis particulièrement reconnaissant à Monsieur le Professeur J. BENARD, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, d'avoir accepté la présidence de ce jury et à Monsieur J. FLAHAUT, Professeur à la Faculté de Pharmacie de Paris, qui a bien voulu en être membre.

Je remercie vivement Monsieur R. PASCARD, Chef de la Section d'Etudes des Céramiques à base de Plutonium, pour les précieux conseils qu'il m'a prodigués et pour l'intérêt constant qu'il a bien voulu porter à cette étude.

Je désire exprimer ma gratitude à Madame C. PASCARD, Chargée de Recherche au Laboratoire de Cristallochimie du C.N.R.S. (Paris), pour la part active qu'elle a bien voulu prendre aux recherches de cristallographie que comportait cette étude.

Je dois également remercier Messieurs C. de NOVION et G. RAPHAEL pour leur étroite collaboration et les nombreuses discussions que nous avons eue ensemble. Je prie également le personnel du laboratoire, et particulièrement Monsieur R. LALLEMENT, de trouver ici l'expression de ma reconnaissance pour leur aide et l'agréable atmosphère de travail.

- I - INTRODUCTION
- II - TECHNIQUES EXPERIMENTALES
 - A - Généralités
 - B - Matières premières utilisées
 - C - Techniques de préparation
 - D - Techniques de contrôle et d'analyse
- III - SULFURES ET SELENIURES DE PLUTONIUM
 - A - Sulfures
 - B - Seleniures
 - C - Données cristallographiques
 - D - Relations entre les variétés (α), (β) et (γ)
 - E - Diagramme proposé
- IV - STRUCTURE DES POLYSULFURES ET POLYSELENIURES DES LANTHANIDES ET DU PLUTONIUM
 - A - Structure de $\text{Pu S}_{1,9}$
 - B - Structure de Ce Se_2
 - C - Analyse des différentes structures rencontrées dans les polysulfures et polyseleniures
- V - SULFURES MIXTES D'URANIUM ET DE PLUTONIUM
 - A - Préparation
 - B - Monosulfures
 - C - Sulfures supérieurs
 - D - Sesquisulfures
- VI - SULFURES DE NEPTUNIUM
 - A - Préparation
 - B - Résultats
 - C - Tableau des sulfures d'actinides
- VII - OXYSULFURES DE PLUTONIUM
 - A - Préparation
 - B - Résultats
 - C - Oxysulfures de neptunium

VIII - EMPLOI DES MONOSULFURES D'URANIUM ET DE PLUTONIUM COMME COMBUSTIBLE NUCLEAIRE

- A - Intérêt de l'emploi des sulfures
 - B - Obtention de monosulfures (U,Pu)S comme combustible
 - C - Propriétés physiques des monosulfures
- CONCLUSION

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES SULFURES D'ACTINIDES

INTRODUCTION

L'objectif initial de ce travail était l'étude des monosulfures mixtes d'uranium et de plutonium envisagés comme combustible nucléaire. De tels sulfures possèdent en effet un ensemble de caractéristiques intéressantes : haut point de fusion, structure simple, conductibilité thermique acceptable. Ils constituent donc un matériau intermédiaire entre les oxydes et les carbures qui sont jusqu'alors les seuls combustibles pour réacteurs rapides étudiés de manière approfondie.

En fait, la fabrication de ces sulfures mixtes par les méthodes habituelles de frittage n'a pas posé de problèmes particuliers, si ce n'est le contrôle de la pureté (présence de traces d'oxygène) et de la composition (présence de sulfures supérieurs). Ceci nous a amené à étudier les oxysulfures et les sulfures supérieurs de plutonium. Dès les premières expériences, le système plutonium-soufre s'est révélé beaucoup plus complexe que ne le laissait prévoir la littérature et l'analogie du plutonium avec les métaux des terres rares s'est imposée rapidement. Finalement, on s'est orienté vers l'étude générale des sulfures d'actinides (Th, U, Np, Pu) en s'efforçant de les intégrer dans le cadre général de la chimie des actinides et des lanthanides.

RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

Depuis déjà plusieurs années, un certain nombre de travaux ont été effectués sur les sulfures et sélénures de thorium et d'uranium : Au début de notre étude étaient ainsi connus pour le système Th-S [1, 2] les composés $\text{Th}_2 \text{S}_5$, ThS_2 , $\text{Th}_7 \text{S}_{12}$, $\text{Th}_2 \text{S}_3$ et ThS , et pour le système U-S [2, 3, 6] les composés US_3 , US_2 sous les deux formes (β) et (γ), $\text{US}_{1,9}$ (α), $\text{U}_3 \text{S}_5$, $\text{U}_2 \text{S}_3$ et US . On avait également montré l'existence de tous les composés correspondants dans les systèmes Th-Se [1] et U-Se [4], l'isomorphisme entre sulfures et sélénures étant partout respecté.

Les connaissances relatives aux sulfures et sélénures des autres actinides étaient par contre beaucoup plus faibles : seuls étaient connus $\text{Ac}_2 \text{S}_3$ [5] pour l'actinium, $\text{Np}_2 \text{S}_3$ [6] pour le neptunium, $\text{Pu}_2 \text{S}_3$ [5] et PuS [7] pour le plutonium, et $\text{Am}_2 \text{S}_3$ [5] pour l'américium. D'autre part, aucun sélénure d'actinides autre que ceux de thorium et d'uranium n'avait été signalé. Le simple examen des sesquisulfures $\text{M}_2 \text{S}_3$, ayant tantôt la structure type $\text{U}_2 \text{S}_3$ ($\text{M} = \text{Th}, \text{U}, \text{Np}$), tantôt la structure type $\text{Ce}_2 \text{S}_3$ ($\text{M} = \text{Ac}, \text{Pu}, \text{Am}$) laisse prévoir des différences de comportement des premières actinides (Ac à Am) vis à vis du soufre, contrastant avec l'homogénéité de la série des sulfures de terres rares ceriques (La au Sm) [8]. En fait, on sait que la très grande stabilité de l'ion M^{3+} , caractéristique des lanthanides, n'est pas observée pour les premiers éléments des actinides ($\text{Th}, \text{U}, \text{Pu}$), elle ne se révèle que lorsqu'on avance dans la série ($\text{Am}, \text{Cm}, \dots$). Dans le cas des sulfures, on peut donc prévoir que le plutonium sera le premier élément d'une

série homogène analogue aux sulfures de lanthanides, justifiant ainsi l'intérêt que nous avons pu porter à ces derniers. De plus, des difficultés technologiques (radiotoxicité du plutonium et du neptunium) nous ont souvent amené à effectuer des recherches sur les sulfures de terres rares et à les extrapoler aux sulfures de plutonium (structures cristallines de composés isomorphes, diagramme de phase). C'est pourquoi nous avons indiqué sur les tableaux 1 et 2 les différents sulfures des terres rares connus, en explicitant particulièrement le cas du cerium pris comme type des terres rares ceriques, tandis que le tableau 3 rappelle quelques propriétés des sulfures d'actinides.

Tableau 1 - SULFURES DE TERRES RARES

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Polysulfures MS_2	LaS_2	CeS_2	PrS_2	NdS_2	SmS_2	$EuS_{1,9}$	$GdS_{1,9}$	$TbS_{1,9}$	$DyS_{1,9}$	$HoS_{1,7}$				
Sesquisulfures M_2S_3 [87]	α	α	α	α	α		α	α	α					
	β	β	β	β			γ	γ	γ					
	γ	γ	γ	γ	γ									
Sulfures M_5S_7									Dy_5S_7	Ho_5S_7	Er_5S_7	Tm_5S_7		
Sulfures M_3S_4	γ	γ	γ	γ	γ	γ							Yb_3S_4	
Monosulfures MS	La S	Le S	Pr S	Nd S	Sm S	Eu S	Gd S	Tb S	Dy S	Ho S	Er S	Tm S	Yb S	Lu S

Différentes espèces cristallographiques

MS_2 - structure inconnue (pseudo cubique) [44]

α β - structure inconnue

- monoclinique

M_5S_7 - monoclinique

MS - cubique type Na Cl

γ

- cubique type Th_3P_4

- rhomboédrique type Al_2O_3

Yb_3S_4 - orthorhombique

Tableau 2 - SULFURES DE CERIUM

Composé	Aspect	Structure cristalline	Densité	Propriétés physico-chimiques
Ce S	doré	Cfc type Na Cl $a = 5,763 \text{ \AA}$	5,97	P ^t de fusion 2.400°C résistivité 160 μ . cm
Ce ₃ S ₄	bleuté avec éclat métallique	Cubique type Th ₃ P ₄ $a = 8,626 \text{ \AA}$	5,67	P ^t de fusion 2.050°C résistivité 400 μ cm
Ce ₂ S ₃ α	brun rouge	non déterminée	4,95	Se transforme en β au-dessus de 1.200°C
Ce ₂ S ₃ β	rouge sang	non déterminée	5,07	Se transforme en γ au-dessus de 1.400°C
Ce ₂ S ₃ γ	rouge cinabre	Cubique type Th ₃ P ₄ $a = 8,630 \text{ \AA}$	5,18	P ^t de fusion 1.900°C résistivité 1 cm
Ce S ₂	noir	Cubique (inconnue) $a = 8,12 \text{ \AA}$	5,07	Se dissocie en Ce ₂ S ₃ α au-dessus de 600°C

Tableau 3 - SULFURES D'ACTINIDES

Composé	Structure cristalline	Propriétés physico-chimiques
$\text{Th}_2 \text{S}_5$	Quadratique $\overline{17}$ $a = 5,43 \text{ \AA}$ $c = 10,15 \text{ \AA}$	Se dissocie en ThS_2 vers 600°C
ThS_2	Orthorhombique type PbCl_2 $a = 4,283$ $b = 7,275$ $c = 8,617$	P^t de fusion 1.900°C
$\text{Th}_7 \text{S}_{12}$	Hexagonale $\overline{17}$ $a = 11,041$ $c = 3,783$	P^t de fusion 1.770°C
$\text{Th}_2 \text{S}_3$	Orthorhombique type $\text{U}_2 \text{S}_3$ $a = 10,91$ $b = 10,83$ $c = 3,95$	P^t de fusion 1.950°C
ThS	Cubique type NaCl $a = 5,671$	P^t de fusion 2.200°C Résistivité $80 \mu\Omega \text{ cm}$ à 20°C
US_3	Monoclinique type USe_3 $a = 5,40$ $b = 3,90$ $c = 18,26$ $\beta = 80^\circ$	Se dissocie en US_2 vers 500°C
$\text{US}_2 (\gamma)$	Hexagonale $a = 7,252$ $c = 4,067$	Se transforme en $\text{US}_2 (\beta)$ vers 400°C
$\text{US}_2 (\beta)$	Orthorhombique type PbCl_2 $a = 4,13$ $b = 7,12$ $c = 8,48$	P^t de fusion 1.500°C Se transforme en $\text{US}_2 (\alpha)$ vers 1400°C
$\text{US}_{1,9} (\alpha)$	Quadratique $a = 10,27$ $c = 6,31$	P^t de fusion 1.680°C
$\text{U}_3 \text{S}_5$	Orthorhombique $a = 7,43$ $b = 8,08$ $c = 11,72$	P^t de fusion 1.850°C

Tableau 3 (suite)

$U_2 S_3$	Orthorhombique a= 10,41 b= 10,65 c= 3,89	P ^t de fusion 1.850°C
U S	Cubique type Na Cl a = 5,490	P ^t de fusion 2.460°C Résistivité 100 $\mu\Omega$ cm à 20°C
$Np_2 S_3$	Orthorhombique type $U_2 S_3$ a= 10,3 b= 10,6 c= 3,85	
$Pu_2 S_3$	Cubique type $Th_3 P_4$ a= 8,44	
Pu S	Cubique type Na Cl a= 5,536	
$Am_2 S_3$	Cubique type $Th_3 P_4$ a= 8,455	

II - METHODES EXPERIMENTALES

A - GENERALITES

Les manipulations que nous avons faites s'opérant sur des produits à la fois très toxiques et radioactifs, il est indispensable d'effectuer toutes les opérations en boîte à gants. Ces conditions de travail nous ont procuré à la fois des inconvénients et des avantages. Ainsi les travaux sont beaucoup plus lents qu'avec des produits classiques, et l'emploi d'appareils coûteux ou complexes devant être montés en boîte à gants est souvent impossible ou dangereux. On peut parfois lever la difficulté en remplaçant l'actinide par une terre rare ayant pour l'expérience considérée des propriétés analogues (étude cristallographique par exemple). Par contre, ces boîtes à gants peuvent être utilisées sous atmosphère d'argon ou d'hélium purifiée en oxygène, azote et humidité : ceci nous a permis d'une part de réduire considérablement la présence d'oxygène dans nos sulfures (ceux-ci se sont révélés très oxydables à l'état de poudre), d'autre part de permettre l'emploi, dans nos préparations d'hydrures métalliques (uranium, neptunium et plutonium) dont l'extrême réactivité avec l'oxygène et l'azote à la température ambiante est bien connue.

B - MATIERES PREMIERES UTILISEES

L'uranium, le neptunium et le plutonium nous ont été fournis par le CEA sous forme de métal coulé après fusion. La pureté chimique de ces éléments (Tableau 4) doit être considérée comme satisfaisante pour l'étude que nous avons faite, sauf pour des mesures

magnétiques de composés ayant une faible susceptibilité où des traces d'impuretés ferromagnétiques peuvent avoir une influence. Nous avons ainsi utilisé pour les mesures de susceptibilité magnétique du plutonium purifié par fusion de zone. Si l'uranium nous a été fourni sans aucune limitation, la rareté du plutonium et surtout du neptunium nous a obligé à travailler sur de faibles quantités (30 g pour le plutonium, 500 mg pour le neptunium) : ceci explique l'importance très grande que nous avons attachée aux résultats de l'analyse aux rayons X (un spectre de Debye-Scherrer nécessite seulement quelques milligrammes de produit).

Tableau 4 - ANALYSE DU PLUTONIUM UTILISE
(valeurs données en ppm)

Impuretés	Pu brut de coulée	Pu "fusion de zone"	Impuretés	Pu brut de coulée	Pu "fusion de zone"
Ag	5	15	Li	< 1	< 1
Al	< 20	< 20	Mg	200	30
B	< 0,1	< 0,1	Mn	3	3
Be	< 5	< 5	Na	< 100	< 50
Ca	10	10	Ni	180	120
Cd	< 1	< 1	P	< 100	< 100
Cr	35	< 5	Pb	5	5
Co	< 5	< 5	Si	25	25
Cu	40	40	Sb	< 5	< 5
Fe	200 à 500	25	Sn	< 5	10
K	< 50	< 50	Zn	250	< 100
Ti	< 50	< 50			
Zr	< 50	< 50			
			O	165	Mesuré
			N	< 50	sur Pu H ₃

Le soufre fourni par les différents laboratoires n'étant pas garanti quant à sa teneur en oxygène, nous l'avons tout d'abord distillé sous vide, puis nous l'avons purifié de la façon suivante

On sait que le soufre peut réagir vers 600°C sur les sesquisulfures de cerium $\text{Ce}_2 \text{S}_3$ pour donner CeS_2 , et que cette réaction est réversible, le polysulfure étant entièrement dissocié en $\text{Ce}_2 \text{S}_3 + \text{S}$ à 800°C. Cette opération s'effectuant en ampoule scellée, il suffit d'introduire une quantité de soufre légèrement inférieure à celle pouvant réagir sur $\text{Ce}_2 \text{S}_3$, et on recueille dans la partie froide de l'ampoule cette même quantité de soufre lors de la dernière dissociation, l'opération pouvant être cyclée plusieurs fois. L'oxygène présent dans le soufre est fixé très facilement, soit sous forme d'oxysulfure $\text{Ce}_4 \text{O}_4 \text{S}_3$ [237], soit en solution dans le sesquisulfure [247].

C - TECHNIQUES DE PREPARATION

Elles sont de trois sortes :

1) Préparation de composés en tube scellé

L'emploi du tube scellé, outre qu'il est parfois indispensable (préparation de produits ayant une tension de vapeur notable), présente dans le cas des sulfures, seleniures ou tellurures le gros avantage de pouvoir faire réagir une quantité de métalloïde connue avec une grande précision, ce métalloïde étant introduit sous forme solide, puis de vaporisant lorsque l'on chauffe. Nous avons employé pour cela, soit des tubes en pyrex lorsque la température d'emploi ne dépassait pas 500°C, soit des tubes en silice utilisables jusqu'à 1150°C, ces derniers pouvant ou non comporter

une partie en pyrex pour faciliter le scellement. Nous avons pu vérifier que la silice était rigoureusement étanche jusqu'à 1100°C, des tubes ayant été maintenus sous vide pendant cinq semaines à cette température. Ces ampoules peuvent être scellées soit sous vide primaire (la masse de gaz résiduel est alors complètement négligeable), soit sous un gaz quelconque (hydrogène, oxygène) à une pression connue, mais toujours inférieure à la pression atmosphérique.

La très grande tension de vapeur du soufre à température élevée (valeurs critiques : $t_c = 1040^\circ\text{C}$, $p_c = 116$ atmosphères), nous a obligé à placer nos ampoules dans un four à deux zones de températures (fig. 1), la zone froide pouvant être constituée par un épiradiateur. La température de la zone chaude est choisie suivant la vitesse de la réaction et celle de la zone froide est déterminée par la tension de vapeur désirée pour le métalloïde. Comme nous le voyons, cette technique permet de mesurer grossièrement les vitesses de réaction, de contrôler la réversibilité d'une dissociation, et de vérifier la fin d'une réaction, la présence de traces de soufre solide sur la partie froide de l'ampoule étant facilement décelable.

2) Frittage des poudres obtenues

La méthode ci-dessus ne permettant que l'obtention de poudres, on peut être amené, soit à préparer des composés denses autrement que par fusion (température de fusion trop élevée), soit à effectuer des réactions en phases solides. La technique de frittage des poudres, bien au point dans notre laboratoire [257], ne sera décrite que très brièvement : dans un premier temps, les produits à fritter sont concassés, puis broyés très finement dans un broyeur à billes étanche (type wigg-L-bug). La poudre obtenue est alors

compactée sous une pression d'environ 5 kg/cm^2 sous forme de cylindres de petites dimensions ($d = 6 \text{ mm}$, $h = 10 \text{ mm}$), ceux-ci conservant leur aspect lors du traitement thermique. Le produit obtenu possède ainsi une très bonne définition géométrique permettant d'opérer directement des mesures physiques telles que mesures de densité, conductibilité électrique ou thermique.

3) Traitements thermiques

a) Réaction en phases solides.

Nous avons vu que l'emploi de tubes scellés en silice était limité à 1100°C . Or les réactions en phases solides nécessitent des températures nettement plus élevées. Aussi, avons-nous dû employer des fours fonctionnant sous vide secondaire (5.10^{-6} mm Hg) et possédant une résistance en tantale (type C.S.F.), la température maximum d'utilisation étant de 1600°C .

b) Fusion à très haute température.

Au-delà de 1700°C , nous avons employé un four à haute fréquence fonctionnant soit sous vide secondaire, soit sous gaz inerte (on emploie de préférence l'hélium pour éviter la formation d'effluves entre la spire à induction et le creuset). Si l'obtention de très hautes températures (jusqu'à 2500°C) et la fusion des composés peuvent être effectuées assez facilement, par contre la détermination des points de fusion est très imprécise et ceux-ci ne seront donnés qu'à titre indicatif.

- TECHNIQUES DE CONTROLE ET D'ANALYSE

1) Diffraction de Rayons X

Cette technique possède essentiellement deux buts : la détermination des phases en présence dans un échantillon et l'étude cristallographique d'un composé nouveau.

a) Détermination des phases.

Nous avons toujours opéré sur des poudres finement broyées en employant les deux méthodes suivantes devenues très classiques :

- la méthode Debye-Scherrer avec chambre à capillaire, est simple et rapide. Elle permet une détermination très précise des constantes réticulaires des composés (erreur relative de 10^{-4} pour un réseau cubique), mais manque de précision pour la détermination des phases secondaires (limite de détection de l'ordre de 3 %) et pour la mesure des intensités des raies de diffraction.

- le diffractomètre à compteur complète la méthode ci-dessus. Il permet une détection des phases secondaires bien meilleure (1 %), une mesure très commode des intensités des raies de diffraction, et son pouvoir séparateur est nettement supérieur ($\Delta\theta = 0,05^\circ$ pour un produit bien cristallisé). Le conditionnement de cet appareil permettant son emploi pour des produits radioactifs a été effectué dans notre laboratoire par ANSELIN [267].

b) Etude cristallographique.

Elle peut être faite pour un nouveau composé soit sur un spectre de poudre, soit sur un monocristal.

- La première méthode, toujours utilisable, s'effectue à partir de spectres pris au diffractomètre. Elle est malheureusement limitée à l'étude de structures ayant une symétrie élevée (cubique, hexagonale ou quadratique), possédant un petit nombre d'atomes, et la détermination de la maille devient très aléatoire pour une structure orthorhombique ou a fortiori monoclinique.

- L'étude sur monocristaux a été effectuée toutes les fois que l'obtention de ces derniers était possible. Nous avons à notre disposition un goniomètre de Weissenberg type Nonius permettant d'effectuer soit des spectres de cristal tournant, soit des spectres de Weissenberg en équateur ou en équinclinaison. Nous avons utilisé comme rayonnement X soit Cu K_α pour la recherche de la maille (grande longueur d'onde), soit Mo K_α pour la mesure des intensités des taches de diffraction (faible absorption dans le cas des terres rares). Cet appareil n'ayant pu être installé en boîte à gants, nos recherches ont été faites sur des composés de terres rares ou d'uranium isomorphes de ceux de neptunium ou de plutonium dont on cherchait la structure. Notons d'ailleurs que nous n'avons trouvé aucun sulfure de neptunium ou de plutonium dont la structure soit spécifique à l'un de ces deux éléments.

2) Micrographie

Cette technique complète l'analyse aux rayons X pour la détermination de phases très dispersées (précipité type Widmanstätten par exemple) ou ayant une structure cristalline complexe (uranium ou plutonium métal). Elle ne s'applique malheureusement qu'à des composés denses obtenus par frittage ou fusion (la densité réelle doit être supérieure à 80 % de la densité théorique) et nous avons limité son emploi aux monosulfures MS. Nous avons utilisé un polissage mécanique avec un abrasif très fin (poudre de diamant de

1/4 μ) qui nous a donné de très bons résultats pour révéler les phases en présence. Nous avons ensuite effectué une attaque chimique à l'aide d'un bain constitué d'un mélange eau oxygénée - ammoniacale, cette attaque permettant de révéler les joints de grains.

3) Analyse chimique

a) Soufre.

Il ne nous a pas été possible d'employer des méthodes plus précises que celle par grillage et pesée de l'oxyde formé. Dans le cas de composés binaires actinides-soufre, cette méthode est très valable dans la mesure où l'on peut doser séparément l'oxygène présent dans le sulfure, et nous l'avons utilisée pour le dosage des sous-sulfures d'uranium et de plutonium (US , PuS , $Pu_3 S_4$), où le grillage donne respectivement $U_3 O_8$ et $Pu O_2$. Dans le cas des sulfures supérieurs, nous verrons que nous avons toujours pu les préparer directement par synthèse à partir des éléments en tube scellé. Le sulfure obtenu étant monphasé, sa composition est donnée directement par la quantité de soufre ayant réagi, avec une précision due à une mesure pondérale au moins aussi grande que par grillage.

Le cas des composés ternaires uranium-plutonium-soufre s'est révélé beaucoup plus délicat. En effet le dosage par grillage est complexe, ce dernier donnant un oxyde mixte dont on ne connaît pas la composition exacte (MO_{2+x}), et qu'il est nécessaire de réduire par l'hydrogène à la composition $MO_{2.00}$. Aussi, nous avons dû admettre que lorsque la préparation des composés s'effectuait par réaction en phases solides, à partir de sulfures

ayant une composition connue, nous ne perdions pas de produits. Nous pouvions ainsi connaître a priori le rapport $\frac{U}{Pu}$ et $\frac{S}{U+Pu}$.

Ces difficultés montrent que l'analyse directe du soufre peut certes permettre de donner une formule chimique simple à un composé nouveau (MS , $M_3 S_4$, $M_2 S_3$, $M_3 S_5$, MS_2 , $M_2 S_5$), formule souvent confirmée par des considérations cristallographiques (isomorphisme de composés connus), mais qu'il n'est pas possible d'étudier des variations de stoechiométrie faisant intervenir de faibles variations de teneur en soufre.

Ainsi, dans l'étude de polymorphisme de $Ce_2 S_3$, nous avons dû employer une méthode de dosage par différence pour montrer que la forme (β) était moins riche en soufre que (α), la variation sur la teneur totale étant de l'ordre de 1 %. Nous avons réduit $Ce_2 S_3$ (α) par l'hydrogène à 700°C dans un tube de silice en piégeant constamment dans l'azote liquide l'hydrogène sulfuré formé. Ce dernier, recueilli dans une ampoule de verre munie d'une pointe (fig. 11) est ensuite dissous dans l'ammoniaque, puis précipité par l'acétate de plomb sous forme de sulfure de plomb.

b) Sélénium.

Notre étude ayant surtout porté sur les seleniures supérieurs de plutonium, nous avons utilisé la même méthode que pour les sulfures supérieurs, par pesée directe du selenium solide ayant réagi en ampoule scellée.

c) Oxygène.

Il est impossible d'éviter une faible contamination des sulfures par l'oxygène, surtout lors de la préparation des sous sulfures

où nous utilisons des hydrures métalliques. La méthode mise au point pour le dosage de traces d'oxygène dans les carbures [21] s'est révélée très satisfaisante pour les sulfures. On effectue une fusion réductrice en présence de carbone sous courant d'hélium, et on dose l'oxyde de carbone formé par chromatographie en phase gazeuse (Appareil LECO nitrox 6). Dans notre cas, nous avons dû nous restreindre aux sulfures très stables ayant un haut point de fusion (US , PuS , $Pu_3 S_4$), les sulfures supérieurs risquant d'une part de détériorer l'appareil (dépôt de soufre), d'autre part de donner des résultats erronés (point de fusion trop bas).

III - SULFURES ET SELENIURES DE PLUTONIUM

Quoique notre étude fut essentiellement basée sur les sulfures, il nous a semblé intéressant dans le cas du plutonium d'essayer de préparer d'une façon analogue les différents sélénures et de regarder si, comme dans le cas de l'uranium et du thorium, on conserve l'isomorphisme en passant du sulfure au sélénure correspondant.

A - SULFURES

1) Sulfures supérieurs

Par réaction directe du plutonium métal sur la vapeur de soufre, il n'a pas été possible d'obtenir un composé ayant une teneur en soufre supérieure à celle correspondant à Pu S_2 . Le produit final se présente sous forme d'une fine poudre noire, il est obtenu par réaction prolongée (plusieurs jours) entre 400 et 600°C, cette dernière température n'étant pas dépassée afin de ne pas mettre en contact du plutonium liquide ($T_f = 640^\circ\text{C}$) et la silice. On constate immédiatement que si l'ensemble du tube de silice n'est pas maintenu à une température homogène, du soufre se dépose dans la partie froide du tube, ce qui indique pour ce composé une tension de décomposition notable.

Le spectre de diffraction X révèle que l'on a affaire à un composé nouveau de maille quadratique. Sa grande instabilité thermique étant liée à une perte de soufre, nous avons cherché à déterminer

quels étaient les produits de la dissociation de Pu S_2 . Vers 600°C nous obtenons un composé légèrement moins riche en soufre que Pu S_2 (composition $\text{Pu S}_{1,90} \pm 0,05$), dont le spectre de rayons X est très voisin de celui de Pu S_2 , avec seulement de légères modifications dans les paramètres cristallins et les intensités des raies de diffraction. Une dissociation plus poussée ($T = 700^\circ\text{C}$) conduit directement au sesquisulfure $\text{Pu}_2 \text{S}_3$, ce dernier étant obtenu comme nous le verrons sous trois formes cristallographiques différentes suivant la température de décomposition.

L'ensemble de ces faits expérimentaux met en évidence une analogie frappante de nature chimique entre Pu S_2 et Ce S_2 . Comme ce dernier composé a été décrit par FLAHAUT et al. [44] comme cubique, nous l'avons préparé nous-même et avons observé un spectre de rayons X très voisin de Pu S_2 . Ce S_2 , dont on sait par ses propriétés chimiques [44] qu'il est un polysulfure, est donc bien isomorphe de Pu S_2 . Nous reviendrons plus loin en détail sur cette question.

2) Sesquisulfures

Le produit de la réaction à température modérée (900°C) du plutonium avec la vapeur de soufre ajoutée en proportions stoechiométriques ($\text{Pu}_2 \text{S}_3$) se présente sous forme de poudre noire, plus grossière que Pu S_2 . L'analyse aux rayons X révèle un spectre très riche en raies, au lieu de la structure simple cubique centrée attendue [5]. Cette dernière n'a pu être obtenue qu'après un recuit sous vide à haute température (au-delà de 1400°C). Ceci suggère que la première phase obtenue soit en fait une forme de basse température, qui n'ait pas pu être observée jusqu'à présent par d'autres chercheurs à cause de conditions de préparation très différentes [5] (action de H_2S sur Pu ou Pu O_2 à haute température). La possibilité d'un polymorphisme pour $\text{Pu}_2 \text{S}_3$ nous a amené

à comparer ce dernier avec Ce_2S_3 , pour lequel trois variétés sont connues depuis les travaux de FLAHAUT et al. [87] (cf tableau 2). Les variétés (α) et (β) ayant des structures inconnues, nous avons préparé Ce_2S_3 (α), (β) et (α) en respectant les conditions de température données par FLAHAUT. Nos résultats confirment que Ce_2S_3 existe sous trois formes cristallines, et la simple comparaison visuelle des spectres de rayons X montre immédiatement que Pu_2S_3 (α), obtenu à basse température, est isomorphe de Ce_2S_3 (α).

Nous avons de la même façon que pour Ce_2S_3 cherché à obtenir la variété (β) par chauffage de Pu_2S_3 (α) au-delà de 1200°C . Nous avons pu ainsi identifier Pu_2S_3 (β) de la même manière que (α), ceci malgré la présence simultanée de la phase cubique centrée Pu_2S_3 (γ). Le problème du polymorphisme de ces sesquisulfures et des stabilités thermiques des différentes phases s'étant révélé très complexe, nous reviendrons plus loin sur ce point.

L'étude de la dissociation thermique de $\text{PuS}_{1,90}$ nous a montré que au-delà de 700° la phase Pu_2S_3 (α) apparaissait, sans qu'aucune autre phase ne puisse être observée. Afin de lever le doute sur l'existence possible d'un composé de formule Pu_3S_5 (cf U_3S_5), nous avons effectué des recuits de longue durée à des températures variables (entre 500 et 800°C) de mélanges correspondant à cette composition, et nous avons toujours obtenu un composé biphasé (Pu_2S_3 (α) + $\text{PuS}_{1,90}$).

3) Monosulfure

Le composé PuS étant déjà connu, nous avons cherché à en effectuer une préparation assez simple. Il est impossible de l'obtenir directement par dissociation sous vide de Pu_2S_3 , la variété (γ) pouvant être fondue et évaporée sans décomposition. Nous avons donc opéré

par réduction en phase solide d'un sulfure supérieur par le plutonium. Nous avons employé pour cela un mélange stoechiométrique de $\text{Pu}_2 \text{S}_3$ (α) et d'hydruure Pu H_3 que nous avons fait réagir 4 heures à 1600°C . Le produit obtenu se présente sous forme d'un composé dense, de couleur jaune, à l'aspect métallique. Son spectre de rayons X confirme bien la structure cubique type NaCl attendue. L'obtention de composés biphasés $\text{Pu} + \text{Pu S}$ et $\text{Pu S} + \text{Pu}_3 \text{S}_4$ (γ) nous a permis de constater qu'il n'existait pas de sulfures inférieurs autres que Pu S .

- SELENIURES

1) Seleniures supérieurs

De la même manière que pour les sulfures supérieurs, une quantité de selenium correspondant approximativement à la formule $\text{Pu Se}_{1,9}$ peut être fixée par le plutonium à 600°C . La réaction est rapide et paraît complète au bout d'une heure. Comme Pu S_2 , $\text{Pu Se}_{1,9}$ se présente sous forme d'une fine poudre noire, très instable thermiquement, et on peut à volonté extraire ou fixer du sélénium suivant le principe du tube chaud et froid. L'examen des spectres de rayons X montre une maille quadratique, apparemment isotypique de celle de Pu S_2 . On observe également quelques modifications des paramètres cristallins et des intensités des raies de diffraction entre $\text{Pu Se}_{1,9}$ (il ne nous a pas été possible d'obtenir une composition supérieure) et $\text{Pu Se}_{1,8}$ (obtenu par dissociation sous vide à 800°C).

2) Sesquiseleniures

La dissociation thermique de $\text{Pu Se}_{1,8}$ au-delà de 800°C fournit une

phase nouvelle, inconnue, dont le spectre X est différent des sesquisulfures de plutonium. Pour vérifier que nous étions bien en présence d'un sesquisélénium, nous en avons effectué la synthèse directe par réaction à 700°C de plutonium et de sélénium en proportions stoechiométriques. Nous avons alors comparé cette phase avec les sesquiséléniums de lanthanides connus, et son spectre s'est révélé identique à celui de la variété $M_2 Se_3 (\eta)$, c'est-à-dire isotypique de $U_2 S_3$.

Ce nouveau composé n'est pas stable à haute température. Après un recuit sous vide à 1400°C, $Pu_2 Se_3 (\eta)$ se transforme en $Pu_2 Se_3 (\gamma)$ de maille cubique centrée. Ce polymorphisme apparent pour $Pu_2 Se_3$ peut sembler surprenant a priori, car il n'existe pas dans les sesquiséléniums de lanthanides. En fait, l'existence de ces deux variétés est bien conforme au critère empirique énoncé par FLAHAUT [46] dans l'étude générale des sesquiséléniums et sesquitellurures de terres rares. Pour les rapports de rayons anion/cation inférieure à 1,95, la structure est du type (γ) et du type (η) pour les rapports supérieurs à 1,95. Dans le cas du plutonium, ce rapport est voisin de la valeur critique, ce qui explique la présence de deux phases.

3) Monosélénium

Nous avons préparé ce composé jusqu'alors inconnu de la même manière que PuS et nous avons vérifié l'existence d'un monosélénium $Pu Se$, de structure cubique type NaCl.

L'ensemble de ces premiers résultats permet déjà de mettre en évidence l'analogie de comportement vis à vis du soufre et du sélénium, du plutonium et des lanthanides. Une ressemblance aussi complète n'était pas prévisible a priori, et on peut même être surpris de

la différence existant entre les disulfures US_2 et PuS_2 , contrastant avec l'isomorphisme des composés UO_2 et PuO_2 . Nous pouvons supposer dès maintenant que cette analogie doit être liée à la grande stabilité de la valence 3 du plutonium dans les sulfures. Aussi, afin de confirmer ce fait, nous avons effectué un certain nombre de travaux sur les sulfures de terres rares ceriques, qui nous ont permis de plus, de faciliter l'étude cristallographique et la recherche du diagramme de phase du système plutonium-soufre.

- DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES

L'analyse aux rayons X par la méthode Debye-Scherrer étant systématiquement faite pour tous les composés obtenus, nous exposerons tout d'abord les résultats acquis grâce à cette méthode, et nous étudierons dans un autre chapitre la structure proprement dite des polysulfures et seleniures du plutonium et des lanthanides.

Les deux tableaux suivants (5 et 6) résument les résultats obtenus.

Tableau 5 - SULFURES DE PLUTONIUM

<u>Pu S₂</u>	Monoclinique type Ce Se ₂
a = 7,962 ± 1.10 ⁻² Å	b = 3,981 ± 5.10 ⁻³ Å
c = 7,962 ± 1.10 ⁻² Å	β = 90°
<u>Pu S_{1,9}</u>	Quadratique type Fe ₂ As
a = 3,943 ± 3.10 ⁻³ Å	c/a = 2,020
c = 7,962 ± 5.10 ⁻³ Å	
<u>Pu₂ S₃ (α)</u>	Orthorhombique type Ce ₂ S ₃ (α) $\overline{3}3\overline{7}$
a = 3,97 ± 1.10 ⁻² Å	b = 7,37 ± 2.10 ⁻² Å
c = 15,45 ± 3.10 ⁻² Å	
<u>Pu₂ S_{3-x} (β)</u>	Quadratique type Ce ₅ S ₇ $\overline{3}9\overline{7}$
a = 14,90 ± 2.10 ⁻² Å	c = 19,78 ± 2.10 ⁻² Å
<u>Pu₂ S_{3-x} (γ)</u>	Cubique type Th ₃ P ₄
a = 8,4590 ± 5.10 ⁻⁴ Å	
<u>Pu₃ S₄ (γ)</u>	Cubique type Th ₃ P ₄
a = 8,4155 ± 5.10 ⁻⁴ Å	
<u>Pu S_{1,00}</u>	Cubique type Na Cl
a = 5,5400 ± 5.10 ⁻⁴ Å	
<u>Pu S_{0,95}</u>	
a = 5,5280 ± 5.10 ⁻⁴ Å	

Tableau 6 - SELENIURES DE PLUTONIUM

<u>Pu Se_{1,9}</u>	Quadratique type Fe ₂ As
	$a = 4,165 \pm 1.10^{-2} \text{ \AA}$
	$c = 8,41 \pm 1.10^{-2} \text{ \AA}$
<u>Pu Se_{1,8}</u>	Structure inconnue type Er Se _{1,8}
	Pseudo maille type Fe ₂ As
	$a = 4,10 \pm 5.10^{-3} \text{ \AA}$
	$c = 8,364 \pm 5.10^{-3} \text{ \AA}$
<u>Pu₂ Se₃ (η)</u>	Orthorhombique type U ₂ S ₃
	$a = 4,10 \pm 1.10^{-2} \text{ \AA}$
	$c = 11,32 \pm 2.10^{-2} \text{ \AA}$
	$b = 11,10 \pm 2.10^{-2} \text{ \AA}$
<u>Pu₂ Se₃ (γ)</u>	Cubique type Th ₃ P ₄
	$a = 8,7965 \pm 5.10^{-4} \text{ \AA}$
<u>Pu₂ Se_{3-x} (γ)</u>	
	$a = 8,7868 \pm 5.10^{-4} \text{ \AA}$
<u>Pu Se</u>	Cubique type Na Cl
	$a = 5,776 \pm 1.10^{-3} \text{ \AA}$

1) Sulfures et seleniures supérieurs

La comparaison des spectres X de Ce S_2 , Ce Se_2 et Pu S_2 montre que ces composés sont strictement isotypiques. La grande majorité des raies, incluant toutes les raies intenses, peut s'interpréter immédiatement avec une maille quadratique de rapport $\frac{c}{a} = 2$. En fait, quelques raies supplémentaires toutes faibles, interdisent cette interprétation simple et obligent à doubler le paramètre a . Ceci amène à considérer la maille réelle, soit comme pseudo-cubique, soit comme quadratique vraie avec $\frac{c}{a} = 1$, ou peut-être même de symétrie inférieure.

FLAHAUT et al. [44] ont émis l'hypothèse que, dans la série des polysulfures des lanthanides, les premiers termes, de Ce à Sm, sont cubiques et que les suivants sont pseudo-cubiques, c'est-à-dire présentant une légère déformation quadratique.

En fait, l'étude des dédoublements des raies de diffraction ne confirme pas cette hypothèse, et l'observation des spectres de Ce Se_2 , Gd Se_2 et YS_2 nous a montré que ces composés ne peuvent pas être pseudo-cubiques et que Pu S_2 et Ce S_2 doivent être interprétés avec une maille quadratique ayant un rapport $\frac{c}{a}$ fortuitement égal à 1.

Tous les composés cités ci-dessus peuvent perdre un peu de métal-loïde sans qu'il y ait formation de sesquisulfures ou sesquisele-niures. Les spectres X restent très peu modifiés sauf en ce qui concerne les raies de faible intensité qui subissent des variations de position et d'intensité assez sensibles. Ainsi, nous n'avons pas pu considérer le diseleniure de plutonium comme strictement isotypique de Pu S_2 , car sa formule légèrement sous-stoe-chiométrique ($\text{Pu Se}_{1,9}$) s'accompagne effectivement d'une modifi-

cation des raies faibles. Il ne nous a pas été possible d'interpréter tous ces faits seulement par l'existence d'un domaine d'homogénéité pour les disulfures et diseleniures : dans le cas de Pu S_2 , nous avons vérifié que la perte de soufre ne s'accompagnait pas d'une variation régulière du paramètre cristallin et que nous obtenions toujours soit le paramètre de Pu S_2 ($a = 7,962 \text{ \AA}$) soit celui de $\text{Pu S}_{1,90}$ ($2a = 7,886 \text{ \AA}$). L'obtention pour une composition intermédiaire d'un mélange biphasé en équilibre (la différence de paramètre entre Pu S_2 et $\text{Pu S}_{1,9}$ étant suffisante pour être visible aux rayons X), a permis de confirmer l'existence de deux phases distinctes, dont les structures sont très voisines, et qui possèdent deux compositions différentes et bien définies (Pu S_2 et $\text{Pu S}_{1,9}$). L'étude de la décomposition gravimétrique de Pu S_2 , effectuée par ALLBUTT et JUNKISSON [28] montre d'ailleurs un palier caractéristique d'une nouvelle phase pour une composition voisine de $\text{Pu S}_{1,9}$, situé entre 500 et 600°C.

2) Sesquisulfures

Aucune donnée n'ayant été fournie sur les variétés (α) et (β), nous avons tenté d'indexer les spectres correspondants dans l'hypothèse d'une maille orthorhombique. Les valeurs que nous avons données [32] pour les formes (α) et (β) se sont révélées inexactes à la suite de l'obtention par FLAHAUT et al [33, 39] de monocristaux à l'aide de fondants. La structure de (α) est bien orthorhombique, mais avec une maille différente de celle que nous avons proposée (Tableau 5); celle de (β) est quadratique centrée, la maille contenant 16 unités $\text{M}_5 \text{S}_7$.

Nous avons effectué un certain nombre d'essais afin de déterminer si les sesquisulfures (α) et (β) possédaient un intervalle d'homogénéité comparable à celui de la forme (γ) qui peut exister entre

les compositions $M_3 S_4$ et $M_2 S_3$. Quelles que soient la composition initiale et les phases en présence, nous avons toujours obtenu la variété (α) avec des paramètres identiques. Par contre, dans le cas de la variété (β), nous avons obtenu pour $Ce_2 S_3$ des paramètres différant d'environ 1,5 %, suivant le mode de préparation de ce dernier (Présence de $Ce_2 S_3$ (α) ou de $Ce S_3$ (γ)). Ces deux résultats sont confirmés par la formule cristallographique qui, dans le cas de (α), est la même que la formule chimique ($M_2 S_3$), alors qu'elle en diffère dans le cas de (β) : On observe alors un domaine d'homogénéité $M_5 S_7 - M_2 S_{3-\varepsilon}$, formé comme pour la variété (γ) par des lacunes de cation à partir de la formule $M_5 S_7$. L'existence d'un intervalle d'homogénéité paraît donc acquis pour la variété (β).

Par analogie avec le domaine $Ce_2 S_3 - Ce_3 S_4$, l'existence d'un intervalle de composition $Pu_3 S_4 - Pu_2 S_3$ était donc hautement probable pour la forme (γ). ZACHARIASEN [57] a montré que ce domaine était dû à des lacunes de métal par rapport à la formule idéale $M_3 S_4$. Ainsi, la limite inférieure ($Pu_3 S_4$) a pu être confirmée aisément, le dosage chimique fournissant la même composition que la structure cristallographique (type $Th_3 P_4$). Le paramètre cristallin peut alors être mesuré lorsque cette phase est en équilibre avec $Pu S$; nous avons trouvé $a = 8,415_5 \text{ \AA}$, en bon accord avec la valeur de KRUGER [31] $a = 8,418_2$, donnée pour " $Pu_2 S_3$ " en équilibre avec $Pu S$.

Par contre, donner à la valeur supérieure la formule exacte $Pu_2 S_3$ repose sur des considérations chimiques (trivalence du plutonium, nature ionique du composé) qui restent à démontrer. Si nous avons bien observé une variation sensible du paramètre cristallin ($a = 8,459_0 \text{ \AA}$), il ne nous a pas été possible de confirmer l'existence de $Pu_2 S_3$ (γ). En effet, la dissociation thermique de cette phase commence certainement à une température relativement basse,

comme en témoignent d'ailleurs les variations du paramètre donné pour $\text{Pu}_2 \text{S}_3$:

- | | | |
|-------------------|--------|---|
| (1) $a = 8,459$ | 1100°C | en présence de (α) |
| (2) $a = 8,455$ | 1500°C | réduction de Pu O_2 par H_2S |
| (3) $a = 8,454_6$ | 1200°C | sous vide - Présence de (β) |
| (4) $a = 8,453_6$ | 1400°C | sous vide - Présence de (β) |
| (5) $a = 8,459_0$ | 1300°C | sous argon - Monophasé |

(1) ALLBUTT et JUNKISSON [28]

(2) ZACHARIASEN [5]

(3), (4), (5) Nos résultats.

3) Sesquiseleniures

La variété (η) n'est stable qu'à basse température, mais comme pour le sesquisulfure, nous n'avons pu vérifier que la forme (γ) obtenue à 1400°C correspondait exactement à la formule $\text{Pu}_2 \text{Se}_3$. L'existence d'un domaine d'homogénéité $\text{Pu}_2 \text{Se}_3 - \text{Pu}_3 \text{Se}_4$ paraît néanmoins probable, des différences de paramètres ayant été observées suivant la température de dissociation de $\text{Pu}_2 \text{Se}_3$ (η) (Tableau 6).

4) Monosulfure Pu S

La mesure précise de la variation du paramètre cristallin de cette phase suivant sa composition initiale (Tableau 5) permet de conclure à l'existence d'un domaine d'homogénéité, les valeurs que nous avons obtenues pour ce paramètre étant en bon accord avec la littérature. Nous avons établi que les limites étaient $\text{Pu S}_{1,00}$ et $\text{Pu S}_{0,95}$, cette dernière étant connue avec une précision assez

faible (2 % sur la teneur en soufre). En effet, la mesure de l'étendue exacte de ce domaine est rendue très difficile par la précision des analyses de soufre, et surtout par la présence d'oxygène qui peut entrer en solution dans le réseau de Pu S et en modifier le paramètre. Cependant, la solubilité limite de "Pu O" dans Pu S semble très faible, car pour des teneurs en oxygène relativement basses (1500 ppm), nous avons noté la présence de l'oxysulfure $\text{Pu}_2 \text{O}_2 \text{S}$ [5] à l'analyse aux rayons X, ce qui correspond à une solubilité limite de Pu O inférieure à 1 %.

Tableau 7 - ANALYSE CHIMIQUE DES COMPOSES
 $\text{Pu}_3 \text{S}_4$ et Pu S

(1) <u>$\text{Pu}_3 \text{S}_4$</u>	Soufre théorique 15,17 % en poids
	Soufre mesuré sans correction de l'oxygène 15,20 %
	Soufre mesuré avec correction de l'oxygène 15,07 %
	Teneur en oxygène 1400 ppm
	Teneur en azote 50 ppm
(2) <u>$\text{Pu S}_{1,00}$</u>	Soufre théorique 11,83 % en poids
	Soufre mesuré avec correction de l'oxygène et de l'azote 11,76 % en poids
	Teneur en oxygène 1250 ppm
	Teneur en azote 225 ppm
(3) <u>$\text{Pu S}_{0,95}$</u>	Soufre théorique 11,24 % en poids
	Soufre mesuré avec correction de l'oxygène et de l'azote 11,42 % en poids
	Teneur en oxygène 1550 ppm
	Teneur en azote 220 ppm

D - RELATIONS ENTRE LES VARIETES (α) (β) et (γ)

Si ces premiers résultats nous ont permis de conclure à une très grande ressemblance entre les diagrammes Pu - S et Ce -S, un certain nombre de données expérimentales nous ont incités à étudier de plus près le domaine $M_3 S_4 - M_2 S_3$ dans le cas du plutonium et du cerium. D'après FLAHAUT [8] les trois variétés cristallographiques (α), (β) et (γ) sont supposées correspondre à la même espèce chimique $M_2 S_3$, la variété (γ) ayant seule une teneur en soufre variable. S'il en est ainsi, on doit observer les transformations réversibles $\alpha \rightleftharpoons \beta$ et $\beta \rightleftharpoons \gamma$ correspondant à des températures de transition fixes. Or nous avons observé que dans le cas du plutonium les domaines de stabilité entre (β) et (γ) en fonction de la température se chevauchent très largement. D'autre part, dans le cas du cerium, l'obtention de la phase (β) s'effectue à des températures très variables suivant le mode de préparation : 1200°C au cours de la dissociation thermique de $Ce S_2$, inférieure à 1000° lors de la réduction de l'oxyde par H_2S . En fait, nous avons montré que ces trois variétés correspondent à des teneurs en soufre différentes et nous avons obtenu les résultats suivants.

- Forme (α) -

Elle correspond toujours à la teneur en soufre maximum. Nous lui avons donc attribué la formule exacte $M_2 S_3$, avec un domaine de composition pratiquement nul. A partir de 1100°C, ce composé se dissocie sous vide pour donner (β) ou (γ).

- Forme (γ) -

Elle est toujours stable à haute température, résultat que l'on

connaissait déjà, et sa composition varie de $M_3 S_4$ à $M_2 S_{3-\epsilon}$ la valeur de ϵ correspondant au domaine de (α) . Ce résultat est, comme nous allons le voir, assez difficile à mettre en évidence, la valeur de ϵ étant très faible.

Relations entre (α) et (γ)

L'existence de la variété (β) d'une part et l'instabilité thermique des sulfures $M_2 S_3$ d'autre part, peuvent laisser supposer que dans le cas du cerium ou du plutonium les formes (α) et (γ) sont polymorphes. Nous avons donc cherché à étudier cette question sur des sesquisulfures très stables et ne possédant pas la variété (β) . L'occasion nous en a été fournie par l'étude des sulfures mixtes $(U, M - S)$ où M représente soit le plutonium, soit une terre rare (Ce et Gd en l'occurrence) dont nous parlerons au chapitre V. En effet, l'introduction d'uranium jusqu'à des teneurs importantes (50 %) stabilise très fortement les formes (α) et (γ) des sesquisulfures de terres rares, alors que la forme (β) disparaît. On note alors l'existence d'un sulfure supérieur $M_3 S_5$ (de type $U_3 S_5$) assez stable, et l'étude de la dissociation thermique du composé $UGd_2 S_5$ a fourni les résultats suivants :

A partir de 1200°C environ, $M_3 S_5$ commence à se dissocier en $M_2 S_3 (\alpha)$. Si on chauffe jusqu'à la fusion ($T = 1700^\circ\text{C}$) on obtient un mélange de $M_3 S_5$ résiduel et de $M_2 S_3 (\alpha)$. Des fusions successives amènent l'augmentation de la quantité de $M_2 S_3 (\alpha)$ et c'est seulement lorsque la phase $M_3 S_5$ a totalement disparu qu'on note l'apparition d'un peu de $M_2 S_3 (\gamma)$ dans les produits de fusion. Nous voyons donc que la forme (γ) ne peut pas être en équilibre avec un sulfure supérieur, ce qui impose pour (γ) une teneur en soufre toujours inférieure à celle de la forme (α) . Cette dernière est donc stable jusqu'à la fusion pourvu que l'on puisse empêcher

un début de dissociation. Au contraire, sous vide $(U,Gd)_2 S_3 (\alpha)$ se transforme en $(U,Gd)_2 S_3 (\gamma)$ dès $1500^\circ C$.

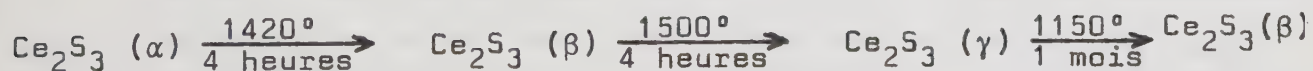
- Forme (β) -

C'est une phase déficitaire en soufre par rapport à la formule $M_2 S_3$. Nous avons déjà observé qualitativement un domaine d'homogénéité dans le cas de $Ce_2 S_3 (\beta)$. Afin de comparer les compositions respectives des formes (α) et (β) , nous avons tenté de réduire la forme (α) à température modérée (inférieure à 1000°) soit par le cerium, soit par l'hydrogène, la forme β étant alors considérée comme instable. Dans le cas de la réduction par le cerium, nous avons effectivement observé à 900° l'apparition de la forme (β) , mais nous n'avons pu pousser la réduction suffisamment loin pour obtenir un résultat quantitatif, la réaction en phase solide à 900° étant trop lente.

Pour la réduction par l'hydrogène effectuée à 700° , suivant le schéma $Ce_2 S_3 (\alpha) + x H_2 \rightarrow Ce_2 S_{3-x} (\beta) + x H_2 S$ nous avons obtenu, d'après la quantité de $H_2 S$ formée, la composition $Ce S_{1,48}$ pour (β) qui correspond à la limite supérieure du domaine (il restait des traces de (α)).

- Transformation $\beta \rightleftharpoons \gamma$ -

Nous avons effectivement vérifié la réversibilité de cette transformation dans le cas du cerium où nous avons obtenu les réactions suivantes :



La dernière transformation est très lente et a été effectuée sur une poudre finement broyée (on observe très peu de (β) après

48 heures de recuit). On conclut donc à l'existence d'une température de transition comprise entre 1420 et 1500°C, cette dernière étant plus élevée dans le cas de $\text{Pu}_2 \text{S}_3$ (entre 1540 et 1600°C). La phase (β) possède donc un domaine de basse température dont la variation en composition est toujours plus faible que pour (γ). On peut toujours transformer (β) en (γ) par chauffage, alors que pour (γ) la transformation ne peut s'opérer que pour certaines teneurs. Il est ainsi impossible d'obtenir la forme (β) pour la composition $\text{Pu}_3 \text{S}_4$, comme nous l'avons prouvé en réduisant $\text{Pu}_2 \text{S}_3$ (α) par le plutonium à 900°C, réduction qui donne un mélange $\text{PuS} + \text{Pu}_3 \text{S}_4$ (γ).

Le problème consistant à situer exactement le domaine (β) dans l'intervalle $\text{M}_2 \text{S}_3 - \text{M}_3 \text{S}_4$ reste difficile à résoudre. Dans le cas du cerium, nous avons vu qu'il se trouve près de la composition $\text{M}_2 \text{S}_3$ ($\text{Ce S}_{1,48}$) et nous avons observé l'existence d'un domaine biphasé (α) + (β).

Nous avons pris comme limite inférieure du domaine (β) la formule stoechiométrique $\text{M}_5 \text{S}_7$, que ce soit pour le cas du cerium ou du plutonium. En effet nous pensons que ces résultats sont analogues pour ce dernier, nous avons pu également réduire (α) par l'hydrogène à 800°, la réaction effectuée n'étant que partielle et conduisant à un mélange (α) + (β).

Nous pouvons maintenant donner un tableau indiquant la stabilité thermique des différentes espèces chimiques rencontrées dans le diagramme plutonium-soufre (Tableau 8). Le composé $\text{Pu}_2 \text{S}_{3-x}$ (γ) représente en fait la limite de la dissociation sous vide de Pu S_2 , la composition correspondant à une fusion congruente n'ayant pu être déterminée exactement, mais étant supérieure à celle de $\text{Pu}_3 \text{S}_4$.

Tableau 8 - SULFURES DE PLUTONIUM
STABILITE THERMIQUE

<u>Pu S₂</u>	Température de dissociation sous 1 mm Hg t = 500° ± 30°C	
<u>Pu S_{1,9}</u>	Température de dissociation sous 1 mm Hg t = 580 ± 20°C	
<u>Pu₂ S₃ (α)</u>	Température de dissociation sous vide secondaire t = 1100 ± 50°C	
<u>Pu₂ S_{3-x} (β)</u>	Température de transformation en Pu ₂ S ₃ (γ) t = 1550 ± 50°C	
<u>Pu₂ S_{3-x} (γ)</u>	Point de fusion $\overline{217}$	t = 1725 ± 10°C
<u>Pu₃ S₄ (γ)</u>	Point de fusion	t = 1820 ± 40°C
<u>Pu S</u>	Point de fusion $\overline{227}$	t = 2350 ± 30°C

E - DIAGRAMME PROPOSE

L'ensemble de ces résultats nous a permis de proposer un diagramme Plutonium-Soufre (fig. 3), qui doit néanmoins être considéré comme qualitatif. Nous n'avons pas étudié la position des liquidus et solidus, et nous avons simplement déterminé le point de fusion de $\text{Pu}_3 \text{S}_4$ ($1820 \pm 40^\circ\text{C}$).

Les phases $\text{Pu S}_{1,90}$ et Pu S_2 doivent être ajoutées à la figure 3, leur point de fusion n'ayant pas pu être déterminé à cause de leur instabilité thermique.

IV - STRUCTURE DES POLYSULFURES ET POLYSELENIURES DU PLUTONIUM ET DES LANTHANIDES

A - STRUCTURE DE Pu S_{1,90}

L'étude des diagrammes de poudre des composés du type MS₂ et MSe₂ nous a permis d'établir que leurs structures dérivent toutes d'un même type. Dans le cas de Pu S₂, nous avons constaté que par dissociation thermique on obtient le composé Pu S_{1,90} qui possède une maille quadratique simple, avec les paramètres $a = 3,943 \text{ \AA}$ et $c = 7,962 \text{ \AA}$.

La présence dans tous les autres composés d'un certain nombre de raies faibles qui obligent à prendre une maille plus complexe, nous permet de considérer que leur structure dérive de celle de Pu S_{1,90}. La résolution de cette dernière est immédiate en admettant qu'elle est du type Fe₂ As. Les intensités ont été mesurées sur des spectres de poudre par un diffractomètre à compteur, et le meilleur accord a été obtenu avec les positions suivantes (figure 5) :

1 Pu en position	1 : 0, 0, 0	
1 Pu	1 : $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z$	avec $z = 0,464$
1 S	1 : 0, 0, z	$z = 0,367$
1 S	1 : $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z$	$z = 0,097$

1 S en position 2 : $\frac{1}{2}, 0, z$ et $0, \frac{1}{2}, z$ avec $z = 0,732$

Le tableau 8 bis donne les intensités observées et celles calculées par la formule

$$I = F^2 \cdot p \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$$

L'accord entre les intensités mesurées et calculées est correct, l'amélioration apportée dans le calcul par l'introduction des atomes de soufre étant sensible, malgré le faible facteur de structure atomique de ce dernier vis-à-vis de celui du plutonium. Si on observe les distances de liaison courtes suivantes :

$$\text{Pu} - 4 \text{ Pu} = 3,94 \text{ \AA}$$

$$\text{Pu} - 9 \text{ S} = 2,92 \text{ \AA}$$

$$\text{S} - 4 \text{ S} = 2,78 \text{ \AA}$$

on voit que les deux premières sont voisines de celles rencontrées dans le sesquisulfure (γ) ($\text{Pu} - \text{Pu} = 3,81 \text{ \AA}$; $\text{Pu} - \text{S} = 2,92 \text{ \AA}$ [57]), résultat conforme à l'hypothèse que l'on est en présence d'un polysulfure et que le plutonium est présent sous forme d'ion Pu^{3+} . Par contre, la distance S-S est intermédiaire entre celle de deux soufres liés par covalence et de deux soufres indépendants. Ceci s'explique par le fait que l'on a 0,9 atome de soufre en position 2 ($\frac{1}{2}, 0, z$ et $0, \frac{1}{2}, z$), et que cette longueur de $2,78 \text{ \AA}$ représente en fait une distance statistique d'atomes répartis de façon parfaitement désordonnée sur les sites ci-dessus. Il est indispensable d'avoir un certain taux de lacunes pour que les atomes de soufre puissent rester dans ces positions; ainsi, pour les composés saturés $\text{Pu S}_{2,00}$ ou $\text{Ce S}_{2,00}$, ce désordre n'est plus possible et leur structure dérivant bien du type $\text{Fe}_2 \text{As}$ sera forcément plus complexes. Nous voyons donc que les phases $\text{Pu S}_{1,9}$ (structure type $\text{Fe}_2 \text{As}$) et $\text{Pu S}_{2,00}$ (structure plus complexe) sont deux

phases distinctes, bien qu'ayant des structures et compositions très voisines.

Comme les spectres de poudre de $\text{Pu S}_{2,0}$, $\text{Ce S}_{2,0}$ et $\text{Ce Se}_{2,0}$ étaient strictement semblables, nous avons décidé de résoudre leur structure sur un monocristal de Ce Se_2 .

Tableau 8 bis - COMPARAISON DES INTENSITES MESUREES ET CALCULEES
POUR Pu S_{1,9}

	I _{obs.}	I _{calc.} (Pu+2S)	I _{calc.} (Pu)		I _{obs.}	I _{calc.} (Pu+2S)	I _{calc.} (Pu)
001	n.obs.	0	0	104	6,7	3,7	4,1
002	30,8	27,6	38,2	202 }	18,4	16,4	21,5
100	0	0	0	210 }		0	0
101	100	113	145	211	36,1	33,1	40,4
102	0	0,5	0,4	114 }	4,7	8,3	13,8
110	46,3	40,3	40,3	212 }		0,3	1,6
003	8,9	6,3	1,9	005 }	3,4	0,5	1,2
111	7,5	8,8	0,9	203 }		5,2	1,7
112	59,3	70,1	48,0	105	7,8	11,5	9,0
103	43,3	49,3	37,2	213	26,0	25,6	22,3
004	6,4	6,5	6,5	204	6,5	8,8	8,6
200	24,6	26,5	15,3	220	8,5	8,2	5,3
113 }	6,5	3,3	3,4	115	5,1	4,1	3,0
201 }		0,15	0,34	221	0	0,06	0,06
006	0,5	0,8	1,3	106	3,8	4,2	2,9
214	3,8	3,0	3,3	302 }	11,1	0,07	0,4
222 }	10,0	7,6	8,4	310 }		7,5	7,4
300 }		0	0	205 }		1,2	2,0
301	9,3			223 }	5,8	2,2	1,7
116	3,4	5,3	4,0	311 }		1,4	0,3
312	11,7	16,3	12,2				
215	8,5	11,8	9,1				
303	6,0	6,7	5,6				

B - STRUCTURE DE Ce Se₂

Il est possible de fondre Ce Se₂ en ampoule de silice scellée ($T_f = 1150^\circ\text{C}$) en présence d'un excès de selenium pour éviter la décomposition, sans rupture de l'ampoule ($p = 50$ atmosphères). La masse de produit fondu est refroidie très lentement en faisant descendre l'ampoule (0,5 cm/heure) dans un four dont la partie centrale est à 1170° et l'extrémité à 1100° . Les clichés ont été pris à la chambre de Weissenberg sur un fragment de monocristal extrait de la masse fondue (dimensions : 0,08 x 0,10 x 0,15 mm). La maille obtenue a les paramètres suivants :

$$\begin{array}{ll} a = 8,42 \text{ \AA} & b = 4,21 \text{ \AA} \\ c = 8,48_2 \text{ \AA} & \beta = 90^\circ \end{array}$$

Notons que l'on a : a strictement égal à $2b$, $c \neq a$ et $\beta = 90^\circ$. Sur les premiers cristaux que nous avons observés, nous trouvions $b = a = 8,42 \text{ \AA}$, avec une symétrie quadratique autour de c . Ceci provenait simplement de l'existence d'une macle, qui nous a obligé à fondre plus lentement notre produit et à prendre des cristaux de très faibles dimensions.

L'examen visuel des clichés montre que pour de nombreux couples de taches $h k l$ et $\bar{h} k l$, les intensités sont légèrement différentes, l'écart excédant toutefois l'erreur expérimentale. La symétrie est donc monoclinique. L'ensemble de ces coïncidences ($c \neq a$, $a = 2b$, $\beta = 90^\circ$) explique que les composés de ce type aient pu être décrits avec une symétrie quadratique $\overline{[36]}$ ou même cubique $\overline{[44]}$. Seul un des axes est doublé par rapport à la petite maille du type Fe₂ As.

Les strates $h\ 0l$, $h1l$, $h2l$ et $hk0$ ont été enregistrées. Les extinctions systématiques, h impair dans $h0l$ et k impair sur $0k0$, imposent le groupe spatial $P_2\ 1/a$. La maille contient quatre unités $Ce\ Se_2$. La structure a été résolue en se basant sur la sous-structure type $Fe_2\ As$ connue, le sens du déplacement de certains atomes étant fourni immédiatement par l'étude des projections de Patterson $u\ 0\ w$ et $u\ v\ 0$ (cf les photo-sommes). L'affinement de la structure a été effectué par moindres carrés en utilisant le programme N.R.C. 10. Le facteur de confiance final, en prenant pour chaque type d'atome un coefficient d'agitation thermique isotrope, est de 0,14. Les paramètres atomiques correspondants sont les suivants :

	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	B
Ce (4e)	0,126	-0,280	-0,224	0,01
Se ⁻ (4e)	0,118	0,173	0,501	0,3
Se ⁼ (4e)	0,125	-0,258	0,134	0,2

les positions équivalentes (4e) étant :

$$x, y, z \quad \bar{x}, \bar{y}, \bar{z} \quad \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z \quad \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \bar{z}$$

Les facteurs de structures observés et calculés sont donnés en annexe.

La structure vue le long de c est représentée sur la figure 6. La maille simple $Fe_2\ As$ est représentée en trait pointillé et les déplacements des atomes par rapport à leurs positions "idéales" sont figurés par des flèches.

L'ensemble des plus courtes distances interatomiques est donné ci-après :

Ce - 4 Ce : $4,21 \text{ \AA}$ Ce - 5 Se⁼ : $2,96 - 3,02 - 3,04 - 3,15 - 3,19 \text{ \AA}$
 Ce - 4 Se⁻ : $3,02 - 3,14 - 3,19 - 3,29 \text{ \AA}$
 Se⁻ - 4 Se⁼ : $2,47 - 3,06 - 3,06 - 3,40 \text{ \AA}$

Le polyèdre de coordinence 9 du cerium au selenium est assez distordu par rapport à ce qu'il serait dans le type idéal Fe₂ As, mais les distances moyennes Ce-Se restent voisines des distances Ce³⁺ - Se⁼ relevées dans Ce₂ Se₃ (γ) cubique : $3,02$ et $3,18 \text{ \AA}$ (ces distances sont calculées en prenant les mêmes positions que pour La₂ Se₃ et La₂ Te₃ [357]). La distribution des ions Se⁻, directement visible sur la figure 6, fait apparaître une liaison courte de $2,47 \text{ \AA}$, caractéristique d'une liaison de covalence (cf Co Se₂ et Ni Se₂ où les distances Se-Se valent respectivement $2,43$ et $2,40 \text{ \AA}$). Il est alors légitime de considérer que la structure contient des polyons (Se - Se)⁼ et la formule du polyséleniure doit s'écrire Ce³⁺ Se₂⁼ (Se-Se)⁼, en accord d'ailleurs avec les propriétés chimiques [367]. C'est l'existence de ces polyons S₂⁼ et Se₂⁼ qui impose aux disulfures et diséleniures des terres rares de cristalliser dans une maille multiple du type Fe₂ As. Nous avons vu en effet que la maille simple de Pu S_{1,9} implique un réseau bidimensionnel d'atomes de soufre ou de selenium équidistants, la longueur de liaison égale à $b \frac{2}{2}$ étant intermédiaire entre une liaison covalente et une simple distance de contact. C'est la structure que l'on observe dans le cas du ditellurure de lanthane La Te₂ et la distance Te - Te égale à $3,19 \text{ \AA}$ est supposé de nature métallo-covalente par les auteurs [377]. Cependant, il est clair qu'un tel type de liaison est hautement improbable dans le cas du selenium, et a fortiori du soufre.

C - ANALYSE DES DIFFERENTES STRUCTURES RENCONTREES DANS LES
POLYSULFURES ET POLYSELENIURES DE TERRES RARES

1) Existence d'une surstructure complexe dans les composés
lacunaires MS_{2-x} et MSe_{2-x}

Les travaux de FLAHAUT et al [44, 367] ont montré que lorsque l'on avance dans la série des lanthanides, il n'est plus possible d'obtenir les composés stoechiométriques $MS_{2,00}$ et $MSe_{2,00}$. A partir de l'euprasiu pour les sulfures, et du samarium pour les seleniures, les produits obtenus ont une composition approximative $MS_{1,90}$ et $MSe_{1,80}$.

WANG et al [377] ont repris ces travaux avec les polyseleniures d'holmium et d'erbium, et ils ont montré que les diseleniures, à partir du samarium, possédaient une structure différente de celle de trois des premiers diseleniures (La, Ce, Nd), tout en restant une surstructure du type $Fe_2 As$. Ce changement de structure à partir du samarium est donc certainement lié à l'apparition de lacunes ordonnées situées dans le plan des polyons $Se_2^{=}$, et ces lacunes entraînent une modification de la structure. Cependant, dans ce cas, la surstructure semble beaucoup plus complexe que pour $Ce Se_2$, puisque WANG et al ont obtenu une maille très grande fermée par 24 mailles type $Fe_2 As$ ($a = 2 a_0$, $b = 4 a_0$, $c = 3 a_0$ où a_0 et c_0 sont les paramètres de la maille $Fe_2 As$), sans pouvoir résoudre exactement cette structure.

Il est difficile d'extrapoler ces résultats obtenus sur des monocristaux aux disulfures lacunaires. Cependant, la similitude des spectres de poudre de $Gd Se_{1,8}$ et $Gd S_{1,9}$ nous permet de supposer qu'il existe également dans les disulfures sous stoechiométriques la même structure complexe que celle décrite par WANG. Ce dernier

ayant effectué son étude sur le polyséleniure d'erbium, nous nous référerons à ce composé lorsque nous serons en présence de ce nouveau type cristallographique.

Nous allons donc analyser les polysulfures et polyséleniures de terres rares, en précisant l'existence d'un des trois types de structure suivants :

Type Ce Se₂

Type Pu S_{1,9} (Fe₂ As lacunaire)

Type Er Se_{1,8} (ou Er Se_{2-x} avec x fixé, voisin de 0,2).

2) Polysulfures de lanthanides

L'examen du tableau 9 montre immédiatement que l'apparition des différents types cristallins est liée directement à la dimension du paramètre a_0 de la pseudo maille Fe₂ As, suivant le critère

$a_0 > 3,96 \text{ \AA}$	Type Ce Se ₂
$3,92 \text{ \AA} < a_0 < 3,96 \text{ \AA}$	Type Pu S _{1,9}
$a_0 < 3,92 \text{ \AA}$	Type Er Se _{1,8}

Cette évolution structurale s'explique très bien si on considère que le paramètre a_0 fixé par le rayon ionique de la terre rare, diminue avec lui. En effet, les distances métal - soufre que l'on observe dans ces composés sont sensiblement les mêmes que dans les sesquisulfures correspondants, et elles imposent la valeur de a_0 . Lorsque cette dernière est assez grande, les atomes de soufre peuvent s'arranger dans le plan des polyons S₂⁼ suivant le type Ce Se₂.

Tableau 9 - STRUCTURE DES POLYSULFURES DE TERRES RARES ET DU PLUTONIUM

	Composition	Type cristallin	Paramètre a_0 de la pseudo maille $Fe_2 As$
La	La S_2	Ce Se_2	4,10 Å $\overline{44}$
Ce	Ce S_2	Ce Se_2	4,06 $\overline{44}, 32$
Pr	Pr S_2	Ce Se_2	4,04 $\overline{44}$
Nd	Nd S_2	Ce Se_2	4,02 $\overline{44}$
Sm	Sm S_2	Ce Se_2	3,98 $\overline{44}$
	Sm $S_{1,90}$	Pu $S_{1,9}$	3,945 $\overline{44}$
Eu	Eu $S_{1,90}$	Pu $S_{1,9}$	3,93 $\overline{44}$
Gd	Gd $S_{1,90}$	Er $Se_{1,8}$ (?)	3,915 $\overline{44}$
Dy	Dy $S_{1,90}$	Er $Se_{1,8}$ (?)	3,845 $\overline{44}$
Y	Y $S_{1,90}$	Er $Se_{1,8}$ (?)	3,855 $\overline{44}$
Pu	Pu S_2	Ce Se_2	3,981 $\overline{32}$
	Pu $S_{1,90}$	Pu $S_{1,9}$	3,943 $\overline{32}$

A partir de l'euporium, a_0 est trop faible pour que l'on puisse placer tous les atomes de soufre dans la maille, les composés sont alors lacunaires et on observe l'apparition de structures distinctes du type $Ce Se_2$, avec des lacunes de soufre, soit désordonnées (type $Pu S_{1,9}$), soit ordonnées (type $Er Se_{1,8}$).

3) Polyseleniures de lanthanides

Le tableau 10 indique des résultats tout à fait analogues à ceux des polysulfures. On observe le même critère suivant la valeur du paramètre a_0 de la maille $Fe_2 As$.

$a_0 > 4,17 \text{ \AA}$	Type $Ce Se_2$
$a_0 = 4,16 \text{ \AA}$	Type $Pu S_{1,9}$
$a_0 < 4,15 \text{ \AA}$	Type $Er Se_{1,8}$

Nous pouvons conclure que d'une façon générale, ce sont des considérations stériques qui imposent la composition exacte de ces composés, et que les variations de stoechiométrie observées par rapport à la formule simple $M S_2$ ou $M Se_2$ sont la conséquence, et non la cause, d'un type de structure bien déterminée. Ainsi, le composé $Pu S_{1,9}$ doit être considéré comme une phase distincte de $Pu S_2$, et non comme la limite d'homogénéité de ce dernier : c'est parce que le polysulfure de plutonium possède un a_0 voisin de la valeur critique ($= 3,95 \text{ \AA}$) qu'il peut exister sous deux formes cristallographiques distinctes, possédant deux compositions différentes.

Tableau 10 - STRUCTURE DES POLYSELENIURES DE TERRES RARES ET DU PLUTONIUM

	Composition	Type cristallin	Paramètre a_0 de la pseudo maille $Fe_2 As$
La	La Se_2	Ce Se_2	4,243 Å $\overline{\overline{36}}$
Ce	Ce Se_2	Ce Se_2	4,21 $\overline{\overline{32}}$
	Ce Se_{2-x}	Er $Se_{1,8}$	4,15 $\overline{\overline{32}}$
Pr*	Pr Se_2	Ce Se_2	4,193 $\overline{\overline{36}}$
	Pr $Se_{1,9}$	Pu $S_{1,9}$	4,16 $\overline{\overline{53}}$
Nd	Nd Se_2	Ce Se_2	4,173 $\overline{\overline{36}}$
	Nd $Se_{1,91}$		4,128 $\overline{\overline{36}}$
Sm	Sm $Se_{1,80}$	Er $Se_{1,8}$	4,088 $\overline{\overline{36}}$
Gd	Gd $Se_{1,81}$	Er $Se_{1,8}$	4,073 $\overline{\overline{36}}$
Dy	Dy Se_{2-x}	Er $Se_{1,8}$	3,985 $\overline{\overline{52}}$
Ho	Ho Se_{2-x}	Er $Se_{1,8}$	3,98 $\overline{\overline{52}}$
Er	Er Se_{2-x}	Er $Se_{1,8}$	3,975 $\overline{\overline{52}}$
Pu	Pu $Se_{1,9}$	Pu $S_{1,9}$	4,165 $\overline{\overline{32}}$
	Pu $Se_{1,8}$	Er $Se_{1,8}$	4,10 $\overline{\overline{32}}$

* Le cas du praseodyne est controversé, depuis les travaux de YAREMBASH et al $\overline{\overline{53}}$ sur le diagramme Pr - Se.

V - SULFURES MIXTES D'URANIUM ET DE PLUTONIUM

L'examen des systèmes U - S et Pu - S met en évidence une différence de comportement vis-à-vis du soufre de l'uranium et du plutonium. Sauf dans le cas des monosulfures, cette différence se traduit, pour une même espèce chimique, par un changement de structure cristalline (U_2S_3 et Pu_2S_3 , US_2 et PuS_2). Nous pouvons interpréter cette modification par un changement de valence de U^{4+} à Pu^{3+} , au moins pour un certain nombre de composés. En effet, dans le cas de l'uranium, des mesures magnétiques [12] (excluant l'ion U^{6+} diamagnétique) et l'analogie avec le thorium permettent raisonnablement de conclure à l'existence d'ions U^{4+} dans US_3 , U_2S_5 [40], US_2 et U_2S_3 , le cas de U_3S_5 étant douteux.

Afin de justifier cette analyse, nous avons étudié le système pseudo binaire (U, Pu) - S, en fixant à un certain nombre de valeurs le rapport $\frac{U}{Pu}$ et en observant les différentes espèces chimiques ou cristallographiques rencontrées en faisant varier la température et la teneur en soufre. De plus, nous avons cherché dans un certain nombre de cas à remplacer le plutonium par une terre rare (Ce ou Gd), l'analogie rencontrée dans l'étude des sulfures simples devant ici se confirmer par une similitude des systèmes (U, Pu) - S, (U, Ce) - S et (U, Gd) - S.

- PREPARATION DES SULFURES (U, Pu) S

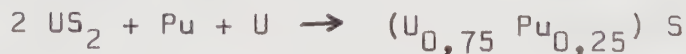
1) Généralités

Le principal problème dans l'obtention de sulfures mixtes d'uranium

et de plutonium est de préparer ces composés sous forme monophasée, les deux métaux étant alors parfaitement répartis au hasard dans le réseau. Si nous pouvons espérer ce résultat, étant donnée la similitude des rayons atomiques de ces deux éléments, la vitesse de diffusion de deux sulfures quelconques d'uranium et de plutonium entre eux (correspondant à la même formule chimique) peut être très lente, voire impossible. Deux méthodes peuvent être employées pour faciliter cette diffusion : d'une part, on peut préparer un alliage U-Pu monophasé, que l'on sulfurera ensuite de la même manière que l'uranium ou le plutonium. D'autre part, on peut effectuer une diffusion en phase solide à haute température de deux sulfures isomorphes, les monosulfures US et PuS en l'occurrence, le composé obtenu servant alors de produit de départ pour la préparation des sulfures supérieurs. Nous avons utilisé uniquement cette dernière méthode, la première étant limitée par l'existence de domaines biphasés dans le diagramme U-Pu (nous l'avons cependant employée pour la préparation du composé Pu_2ThS_5 où nous avons sulfuré directement le composé défini Pu_2ThS_5 [45]).

2) Obtention des monosulfures (U,Pu)-S

Nous opérons directement par réduction en phase solide d'un sulfure supérieur (US_2 ou Pu_2S_3 suivant le rapport U/Pu désiré) par un mélange d'hydruure d'uranium et de plutonium suivant par exemple



La structure simple c.f.c. type Na Cl de la phase MS permet un contrôle facile de la diffusion des atomes métalliques par l'examen des raies de diffraction X. La température de recuit utilisée (1600°C) a toujours permis d'obtenir une diffusion complète.

3) Obtention des autres sulfures mixtes

On prépare tout d'abord le sulfure le plus riche en soufre par réaction à 600°C en tube scellé du monosulfure mixte avec un excès de soufre. Les sulfures intermédiaires sont obtenus par dissociation ménagée du sulfure supérieur sous vide effectuée à des températures croissantes. Cependant, cette méthode ne permet pas d'obtenir tous les composés du système : d'une part, certains sulfures autres que MS ne peuvent pas être obtenus par dissociation thermique (Pu_3S_4 par exemple) et on doit alors effectuer une réduction en phase solide du sulfure supérieur par le monosulfure. D'autre part, deux sulfures différents peuvent avoir pour une température donnée une tension de soufre très proche, de telle façon que l'on peut ignorer l'existence d'un composé lors de la dissociation thermique. Nous avons donc effectué fréquemment des recuits isothermes correspondant à des compositions en soufre variables. C'est ainsi que nous avons pu préparer le sulfure U_2S_5 par recuit à basse température (400°C) en ampoule scellée, du mélange $\text{US}_2 + \text{US}_3$, ce composé n'ayant jamais été signalé à cause de sa tension de vapeur de soufre très voisine de celle de US_3 .

B - MONOSULFURES

US et PuS sont mutuellement solubles en toutes proportions, propriété attendue, étant donnée la faible différence des rayons ioniques de l'uranium et du plutonium.

La courbe de la figure 7 donne le paramètre de la phase MS en fonction du rapport U/Pu. Les points obtenus représentent en fait le composé stoechiométrique $\text{MS}_{1,00}$, en équilibre avec M_2S_3 . L'étude de la sous stoechiométrie et de la solubilité de l'oxygène dans MS

n'a pas été effectuée en fonction du rapport U/Pu, mais elle peut expliquer que l'écart à la loi de Vegard observé pour les teneurs proches de l'uranium ne soit pas intrinsèque à la phase $MS_{1,00}$.

Nous reviendrons sur l'intérêt pratique de ces résultats pour l'utilisation de monosulfures mixtes (U,Pu)S comme combustible nucléaire pour réacteur rapide, mais nous pouvons tout de suite noter que l'existence de cette solution solide permet d'espérer que les monosulfures mixtes garderont les propriétés intéressantes observées sur US et PuS (caractère réfractaire, conductibilité thermique élevée).

- SULFURES SUPERIEURS

Les différentes espèces chimiques ou cristallographiques rencontrées dans le système (U,Pu)-S sont figurées sur le diagramme schématique de la figure 8. Pour tous les mixtes étudiés, les produits obtenus par sulfuration ou dissociation directe sont à toutes les étapes monophasés, quelle que soit l'espèce chimique du sulfure.

1) Polysulfures

La solubilité de l'uranium dans PuS_2 et du plutonium dans US_3 est très faible. Cette propriété est tout à fait normale, car ces polysulfures sont spécifiques des ions Pu^{3+} et U^{4+} , et l'introduction d'espèces ioniques de valence différente est impossible. Or nous avons vu que l'on ne pouvait guère prévoir la présence dans ces composés d'ions Pu^{4+} ou U^{3+} .

2) Sulfures M_3S_5

L'examen du diagramme (U,Pu)-S permet de constater une solubilité

presque totale du plutonium dans $U_3 S_5$. Cependant, nous n'avons jamais pu préparer $Pu_3 S_5$. Nous avons alors pensé qu'on se trouvait peut-être en présence d'un sulfure mixte $MS_2 - M'_2 S_3$ où M représente un ion tétravalent (U^{4+}) et M' un ion trivalent (U^{3+} , Pu^{3+}), explication qui permettait de justifier l'absence de $Pu_3 S_5$ (Pu^{4+} n'existe pas dans les sulfures). Nous avons alors préparé par sulfuration d'un monosulfure mixte un certain nombre de composés ayant la formule ci-dessus, en prenant pour M, U^{4+} ou Th^{4+} , et pour M', Pu^{3+} , Ce^{3+} ou Gd^{3+} . Nous avons ainsi obtenu les composés $UPu_2 S_5$, $UCe_2 S_5$, $UGd_2 S_5$ et $Th Pu_2 S_5$. Tous ces produits ont la structure type $U_3 S_5$ avec une stabilité thermique moyenne : ils se dissocient entre 1200 et 1600° pour donner le sesquisulfure $M_2 S_3$.

La présence d'ions M^{3+} et M^{4+} est justifiée par l'existence de $UGd_2 S_5$ (Gd^{3+}) et $Th Pu_2 S_5$ (Th^{4+}). Elle est confirmée par l'examen des dimensions des mailles cristallographiques (tableau 11). On constate pour un ion M^{4+} donné (U^{4+}) qu'elles varient dans le même ordre que les rayons des ions M^{3+} correspondants, et on notera en particulier la quasi identité des mailles $UCe_2 S_5$ et $U_3 S_5$, Ce^{3+} et U^{3+} ayant des rayons très voisins. On peut donc affirmer que $U_3 S_5$ n'est pas un sous sulfure dérivant de U^{4+} , mais qu'il s'écrit bien $U^{4+}_2 U^{3+} (S=)_5$. La mesure de sa résistivité électrique [547], supérieure à celle de US_2 , confirme d'ailleurs ce résultat.

Tableau 11 - SULFURES TYPE $M_3 S_5$

Dimensions de la maille cristallographique
(Structure orthorhombique inconnue)

	a	b	c
$U_3 S_5$	$7,46 \pm 1.10^{-2} \text{ \AA}$	$8,12 \pm 1.10^{-2} \text{ \AA}$	$11,78 \pm 2.10^{-2} \text{ \AA}$
$U Pu_2 S_5$	7,38	8,03	11,65
$U Ce_2 S_5$	7,48	8,14	11,81
$U Gd_2 S_5$	7,36	8,01	11,62
$Th Pu_2 S_5$	7,46 ₄	8,12	11,78
$Np_3 S_5$	7,42	8,07	11,71

3) Autres sulfures supérieurs

La disparition de la forme US_2 (β) au profit de US_2 (α) dès que l'on introduit un peu de plutonium est conforme à la présence unique d'ion Pu^{3+} et U^{4+} . En effet, on sait que ce sulfure est déficitaire en soufre et qu'il a en fait la formule $US_{1,9}$, ce qui lui permet une certaine introduction d'ion Pu^{3+} , tout en conservant l'équilibre ionique du composé.

Par contre, la grande solubilité du plutonium dans $U_2 S_5$ et dans US_2 (γ) laisse supposer qu'il s'y trouve sous forme d'ions Pu^{4+} (On observe effectivement une baisse du paramètre de US_2 (γ) et $U_2 S_5$ lorsqu'on y introduit du plutonium). Cependant, l'étude de ces composés est pour l'instant assez imprécise, car la présence d'ions Pu^{4+} devrait d'abord se manifester dans le sulfure US_2 (β), dans lequel aucune considération stérique ne s'oppose à une forte solubilité d'ions Pu^{4+} . Seule, l'étude des structures cristallographiques des deux composés US_2 (γ) et $U_2 S_5$, comparée à celle de US_2 (β), permettra d'expliquer cette solubilité élevée, surtout dans le cas de US_2 (γ) où elle s'accompagne d'une augmentation de stabilité assez surprenante ($U_{0,66} Pu_{0,33} S_2$ est stable jusqu'à 700° , alors que US_2 (γ) se transforme en US_2 (β) vers 400°).

D - SESQUISULFURES

Nous avons toujours obtenu un seul sesquisulfure, quelle que soit la teneur en soufre ou le rapport $\frac{U}{Pu}$. Lorsque ce dernier est fixé, les domaines d'existence des formes (α), (β), (γ) et (η) en fonction de la température et de la composition sont conformes aux résultats déjà connus pour $Pu_2 S_3$ (α) (β) et (γ), et pour $Pu_2 Se_3$ (η) et (γ). Les formes (α) et (η) ont la teneur en soufre la plus élevée, et sont systématiquement moins stables que (β) et (γ).

L'étude en fonction du rapport $\frac{U}{Pu}$ a mis en évidence une grande solubilité de l'uranium dans $Pu_2 S_3$ (surtout (α) et (γ)) et du plutonium dans $U_2 S_3$ (η) . Le passage de (η) à (α) ou (γ) est très brusque, il se situe autour du rapport $\frac{U}{Pu} = 1$, et nous n'avons pas pu déceler les domaines $(\eta) + (\alpha)$ et $(\eta) + (\gamma)$. Nous avons de plus constaté que les transitions $(\eta) \rightarrow (\alpha)$ et $(\eta) \rightarrow (\gamma)$ étaient fonction de la température, la limite de solubilité du plutonium dans (η) étant plus élevée à basse température.

1) Sulfures $M_2 S_3$ (α)

La solubilité très élevée de l'uranium dans $Pu_2 S_3$ (α) est surprenante. En effet, elle ne peut pas être expliquée par un remplacement des ions Pu^{3+} par des ions U^{3+} : pour $\frac{U}{Pu} = \frac{1}{2}$, les dimensions de la maille de $M_2 S_3$ (α) sont inférieures à celles de $Pu_2 S_3$ $a = 3,95 \text{ \AA}$ $b = 7,34 \text{ \AA}$ $c = 15,40 \text{ \AA}$, et l'on sait que le rayon ionique de U^{3+} est supérieur à celui de Pu^{3+} . D'autre part, on a vu que la forme (α) possède pour les terres rares comme pour le plutonium la composition exacte $M_2 S_3$. On doit donc admettre que l'on n'est pas en présence de composés purement ioniques, mais que le plutonium et l'uranium sont alors engagés dans une liaison métallo-covalente, tout en restant probablement proches des états Pu^{3+} et U^{4+} . Rappelons de plus, que l'introduction d'uranium dans le réseau stabilise la phase (α) , qui peut être alors chauffée à haute température (1500° pour $\frac{U}{Pu} = 1$) dans dissociation. Nous avons vérifié ce fait pour les composés $(U,Pu)_2 S_3$, $(U,Ce)_2 S_3$ et $(U,Gd)_2 S_3$.

2) Sulfures $M_2 S_3$ (γ)

La solubilité de l'uranium dans $Pu_2 S_3$ (γ) étant importante (du même ordre que pour (α)), il est intéressant de regarder quelle

est son influence sur l'intervalle d'homogénéité $\text{Pu}_3 \text{S}_4 - \text{Pu}_2 \text{S}_3$. Les courbes de la figure (9) donnent le paramètre de la phase (γ) en fonction du rapport $\frac{\text{U}}{\text{Pu}}$, soit en présence de (α), soit en présence du monosulfure. On peut considérer que le composé correspondant à la courbe supérieure (présence de (α)) a une composition voisine de $\text{M}_2 \text{S}_3$. Comme dans le cas de $\text{M}_2 \text{S}_3$ (α), et pour la même raison, on peut conclure à la présence prédominante d'ions U^{4+} qui permet d'expliquer qualitativement la baisse du paramètre en fonction du rapport $\frac{\text{U}}{\text{Pu}}$. Par contre, la courbe inférieure correspond à une teneur en soufre variable, l'introduction d'uranium ayant pour effet de réduire l'intervalle $\text{Pu}_2 \text{S}_3 - \text{Pu}_3 \text{S}_4$. Lorsque les deux courbes se rejoignent ($\frac{\text{U}}{\text{U} + \text{Pu}} = 0,45$), la composition de la phase (γ) est alors voisine de $\text{M}_2 \text{S}_3$, qu'elle soit en équilibre avec (α) ou avec MS.

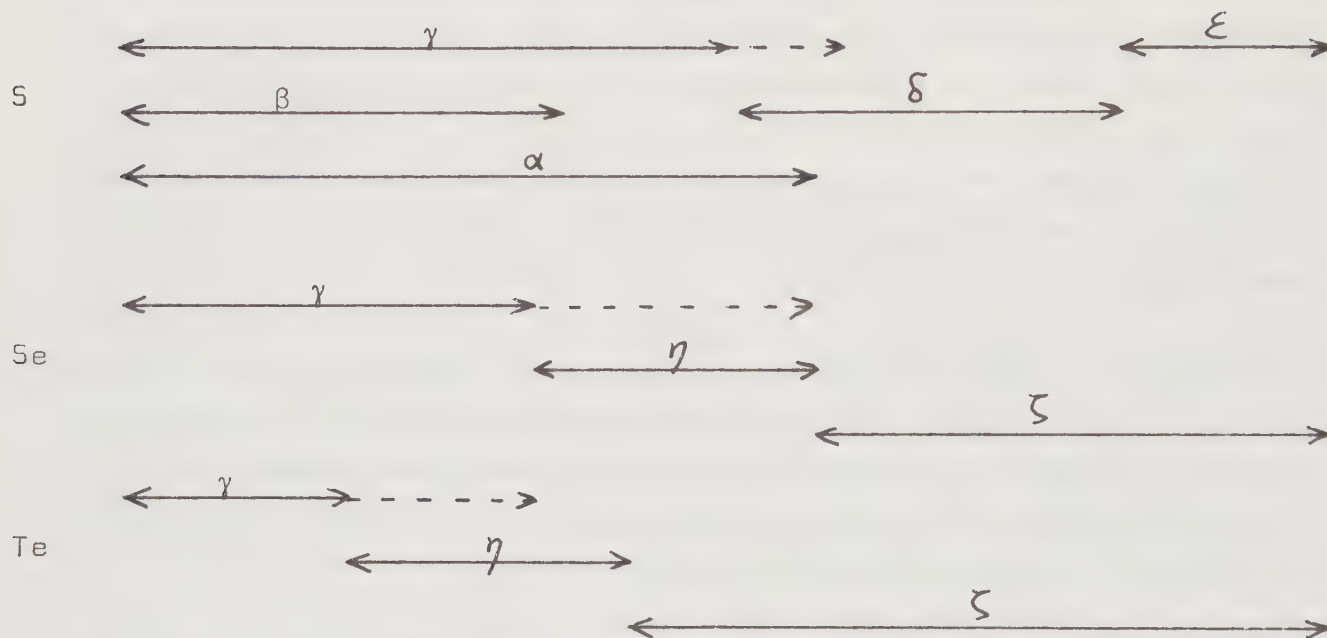
L'étude des sesquisulfures mixtes $(\text{U}, \text{Pu})_2 \text{S}_3$ nous pose donc le problème de savoir quels sont les critères permettant d'expliquer la présence de telle ou telle espèce cristallographique. Nous étudierons cette question en nous appuyant sur les résultats connus [87] relatifs aux sesquisulfures de terres rares.

3) Existence des différentes formes cristallographiques dans les sesquisulfures de lanthanides et d'actinides

L'étude des sesquiseleniures et sesquitellurures de terres rares a permis à FLAHAUT et al de montrer [46] que l'apparition des différents types cristallographiques est liée directement à la taille de l'ion M^{3+} (Tableau 12). L'évolution de la coordinence de la terre rare y est très régulière, et on passe de la valeur 8 pour le début de la série (forme (γ)) à la valeur 6 pour la structure type $\text{Sc}_2 \text{S}_3$.

Tableau 12 - TYPES CRISTALLINS DES COMPOSES $M_2 X_3$
AVEC $X = S, Se, Te$ (d'après FLAHAUT [87])

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----



- (α) Structure orthorhombique
- (β) Structure quadratique
- (γ) Structure cubique type $Th_3 P_4$
- (δ) Structure monoclinique
- (ϵ) Structure rhomboedrique type $Al_2 O_3$ (α)
- (η) Structure orthorhombique type $U_2 S_3$
- (ζ) Structure orthorhombique type $Sc_2 S_3$

Le cas des sesquisulfures est beaucoup plus complexe (cf Tableau 1) surtout à cause de la présence de plusieurs variétés dépendant de la composition. C'est pourquoi nous écarterons tout de suite la forme (β) qui a une teneur en soufre toujours inférieure à $M_2 S_3$. Dans le cas des sulfures de lanthanides, on note la disparition de la variété (η) (coordinnence égale à 7) remplacée par les formes (ϵ) et (δ). Nous voyons donc déjà qu'une analyse basée sur des considérations stériques est incomplète et les propriétés électro-niques des composés seront le facteur déterminant dans l'étude des différentes variétés des sesquisulfures d'actinides (Tableau 13).

- Stabilité des formes (α) et (η)

Dans tous les cas où le composé possède un caractère ionique assez marqué, la forme (η) n'est pas stable : c'est le cas lorsque le sesquisulfure dérive d'un métal trivalent, même si son rayon ionique correspond à une coordinnence égale à 7, (Ho, Er, Tm). Cependant, on peut l'observer à basse température dans les seleniures (Gd, Tb, Dy, Pu) où le caractère covalent est plus marqué, et elle devient stable dans les tellurures (Nd, Sm; Gd), ainsi que dans les sous sulfures d'actinides $Th_2 S_3$ et $U_2 S_3$ (Présence d'ions M^{4+}).

Nous savons que l'instabilité de la forme (α), existant uniquement dans les sulfures, est due à l'absence de domaine d'homogénéité, une faible dissociation entraînant l'apparition des formes (β) ou (γ). Lorsque cette dissociation est impossible (présence d'ion U^{4+} dans le réseau), la forme (α) est alors très stable.

- Existence des formes (η) et (γ) dans les sesquisulfures d'actinides

Il n'est pas possible d'expliquer la présence de l'une ou l'autre

de ces deux variétés par des considérations uniquement dimensionnelles, et c'est la nature des liaisons électroniques qui est déterminante. Ainsi dans le cas de métaux trivalents (Ac, Pu, Am), l'existence d'un sesquisulfure de type (γ) correspond en fait à une formule chimique, la structure cristallographique faisant apparaître un nombre de lacunes de métal lié à la nature ionique du composé. Pour des métaux quadrivalents (U, Th), la formule cristallographique ($M_3 S_4$) est trop différente de la formule ionique (MS_2) pour voir apparaître cette variété (γ), et il n'y aurait aucune raison de lui donner la formule $M_2 S_3$. Par contre, la variété (η) correspond à la formule exacte $M_2 S_3$, avec un domaine d'homogénéité très faible, et la présence d'ions M^{4+} n'est pas gênante, puisqu'elle augmente au contraire la stabilité de cette forme.

Conformément à ce critère, nous verrons que $Np_2 S_3$ possède à haute température la structure (γ), la valence 4^+ n'étant stable que pour les sulfures supérieurs ($Np_2 S_5$, $Np S_3$). De même, nous avons vu dans l'étude du domaine $(U, Pu)_2 S_3$ (γ) - $(U, Pu)_3 S_4$ (γ) que l'introduction d'uranium sous forme d'ions U^{4+} réduit progressivement l'intervalle $M_2 S_3$ - $M_3 S_4$. Lorsque l'on a plus que $M_2 S_3$ ($\frac{U}{U + Pu} = 0,45$), la proportion d'ions U^{4+} est trop grande et on passe alors à la structure (η).

VI - SULFURES DE NEPTUNIUM

L'étude des sulfures mixtes d'uranium et de plutonium nous a montré que pour chaque type de valence, on pouvait prévoir une espèce chimique ou cristallographique distincte. Comme un seul sulfure de neptunium avait été signalé (Np_2S_3 [67]), l'existence d'autres composés était prévisible, et leur étude devait nous permettre de confirmer un certain nombre de résultats relatifs aux sulfures d'actinides.

A - PREPARATION

Les méthodes utilisées ont été les mêmes que pour les sulfures de plutonium, et seule la faible quantité de métal utilisé (600 mg) nous a posé des problèmes particuliers. Le principal inconvénient a été l'impossibilité de caractériser les produits une fois préparés autrement que par diffraction aux rayons X. Toutes les formules proposées sont basées sur la connaissance des quantités de métal et de soufre ayant réagi en tube scellé, ou sur l'isomorphisme avec des composés connus.

B - RESULTATS

1) Np_2S_3

On l'obtient par sulfuration complète à 500°C, en tube scellé, du neptunium métallique. Son spectre X est du type US_3 , la maille est

monoclinique avec les paramètres suivants :

$$\begin{aligned} a &= 5,36 \pm 1.10^{-2} \text{ \AA} & b &= 3,87 \pm 1.10^{-2} \text{ \AA} \\ c &= 18,10 \pm 5.10^{-3} \text{ \AA} & \beta &= 99^{\circ} 30' \end{aligned}$$

Par analogie avec US_3 , on peut conclure que $Np S_3$ est un polysulfure dérivant de l'ion Np^{4+} .

2) $Np_3 S_5$

NpS_3 est relativement instable. A $500^{\circ}C$, il est complètement dissocié en $Np_3 S_5$, isotypique de $U_3 S_5$. La maille est orthorhombique :

$$a = 8,42 \pm 1.10^{-2} \text{ \AA} \quad b = 8,07 \pm 1.10^{-2} \text{ \AA} \quad c = 11,71 \pm 2.10^{-2} \text{ \AA}$$

D'après les considérations déduites de l'étude des sulfures mixtes (U,Pu)-S, $Np_3 S_5$ est comme $U_3 S_5$ un composé ionique contenant des ions Np^{4+} et Np^{3+} ($Np^{4+} S_2 - Np_2^{3+} S_3$).

3) $Np_2 S_3$ α , β , γ

$Np_3 S_5$ est moins stable que $U_3 S_5$ et donne le sesquisulfure dès $900^{\circ}C$ sous vide secondaire. $Np_2 S_3$ (α) ainsi obtenu est isomorphe de $Pu_2 S_3$ (α) avec les paramètres suivants :

$$a = 3,98 \pm 1.10^{-2} \text{ \AA} \quad b = 7,39 \pm 2.10^{-2} \text{ \AA} \quad c = 15,50 \pm 3.10^{-2} \text{ \AA}$$

De même $Np_2 S_3$ (α) se transforme en $Np_2 S_3$ (β) vers $1200^{\circ}C$ et en $Np_2 S_3$ (γ) vers $1500^{\circ}C$, ces deux dernières variétés étant isomorphes de $Pu_2 S_3$ (β) et (γ). Il ne nous a pas été possible d'obtenir $Np_2 S_3$ sous la forme (η) type $U_2 S_3$, signalé par ZACHARIASEN [67].

Les paramètres obtenus pour (β) sont les suivants :

$$a = 14,94 \pm 2.10^{-2} \text{ \AA} \quad c = 19,84 \pm 2.10^{-2} \text{ \AA}$$

Comme $\text{Pu}_2 \text{S}_3$ (γ), $\text{Np}_2 \text{S}_3$ (γ) a un paramètre réticulaire variable suivant les conditions de préparation, suggérant un intervalle de composition $\text{Np}_3 \text{S}_4 - \text{Np}_2 \text{S}_{3-\epsilon}$. Le paramètre de (γ) en présence de NpS , donc correspondant vraisemblablement à la formule $\text{Np}_3 \text{S}_4$, est égal à $8,440 \pm 1.10^{-3} \text{ \AA}$. Pour des raisons déjà citées, nous considérons que les sesquisulfures (α) (β) et (γ) dérivent de Np^{3+} .

4) NpS

On obtient le monosulfure par réduction de $\text{Np}_2 \text{S}_3$ par le neptunium. Le produit obtenu après traitement à 1600°C est d'aspect métallique. La structure est du type NaCl avec

$$a = 5,532 \pm 1.10^{-3} \text{ \AA}$$

Une mesure grossière de résistivité électrique nous a donné à la température ambiante $\rho = 60.000 \mu\Omega \text{ cm}$. Ces deux résultats, comparés à ceux de US et PuS , indiquent que NpS a probablement une structure électronique du même type que PuS .

5) Np_2S_5

La liste des sulfures déjà cités met en évidence une absence remarquable, celle de NpS_2 , dont l'existence était cependant prévisible (cf US_2). Tous les essais de préparation par dissociation de NpS_3 , même à 400°C , ont conduit systématiquement à la formation de $\text{Np}_3 \text{S}_5$.

On peut en déduire que Np S_2 , s'il existe, a une tension de soufre très légèrement inférieure à celle de Np S_3 . Nous avons donc chauffé à 500°C , en tube scellé de très petit volume, un mélange de $\text{Np}_3 \text{S}_5$ et de soufre correspondant à la composition $\text{Np S}_{2,1}$. Le produit obtenu s'est avéré diphasé. A côté de $\text{Np}_3 \text{S}_5$, on révèle la présence d'une phase quadratique, différente des trois variétés connues de US_2 . Le fait que cette nouvelle phase corresponde à un rapport $\frac{\text{S}}{\text{M}}$ manifestement supérieur à 2, et inférieur à 3, nous a conduit à le rapprocher de $\text{Th}_2 \text{S}_5$. Le spectre est bien identique, à quelques réserves près (il faut doubler le paramètre a), à celui donné par GRAHAM [17] pour $\text{Th}_2 \text{S}_5$. Finalement, pour confirmer la formule proposée, nous avons réalisé la synthèse directe de $\text{Th}_2 \text{S}_5$ et $\text{U}_2 \text{S}_5$, jusqu'alors inconnu. Les paramètres des mailles quadratiques dans la série isotypique sont donnés ci-après:

$\text{Th}_2 \text{S}_5$	$a = 10,80 \pm 1 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$	$c = 10,20 \pm 1 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$
$\text{U}_2 \text{S}_5$	$a = 10,57$	$c = 9,88$
$\text{Np}_2 \text{S}_5$	$a = 10,48$	$c = 9,84$

L'existence de composés de ce type dans le cas du thorium conduit à les considérer comme des polysulfures dérivant de M^{4+} .

- TABLEAU DES SULFURES D'ACTINIDES

L'ensemble de ces résultats, illustré par le tableau 13, met bien en évidence le comportement du neptunium vis à vis du soufre, intermédiaire entre celui de l'uranium et celui du plutonium. La stabilité de la valence 4 dans les systèmes actinide-soufre décroît régulièrement dans la série U, Np, Pu (en fait, seule existe la valence 3 dans le cas du plutonium). Comme le montre la figure 10, les séquences $r \text{Th}^{4+} > r \text{U}^{4+} > r \text{Np}^{4+} > r \text{Pu}^{4+}$ et $r \text{U}^{3+} > r \text{Np}^{3+} >$

r Pu^{3+} se traduisent par une variation parallèle des mailles cristallines des divers sulfures, toutes les fois que ces derniers sont ioniques.

Tableau 13 - SULFURES D'ACTINIDES

Ac	Th	U	Np	Pu	Am
$\text{Ac}_2\text{S}_3\gamma$ (3^+)		US_3 (4^+)	NpS_3 (4^+)		
	Th_2S_5 (4^+)	U_2S_5 (4^+)	Np_2S_5 (4^+)		
	$\text{ThS}_2\beta$ (4^+)	$\text{US}_2(\gamma)$ (4^+) $\text{US}_2\beta$ (4^+) $\text{US}_{1,9}\alpha$ (4^+)		PuS_2 (3^+) $\text{PuS}_{1,9}$ (3^+)	
	Th_7S_{12} (4^+)	U_3S_5 ($4^+, 3^+$)	Np_3S_5 ($4^+, 3^+$)		
	Th_2S_3 (4^+)	U_2S_3 (4^+)	$\text{Np}_2\text{S}_3\alpha$ (3^+) $\text{Np}_5\text{S}_7\beta$ (3^+) $\text{Np}_3\text{S}_4\gamma$ (3^+)	$\text{Pu}_2\text{S}_3\alpha$ (3^+) $\text{Pu}_5\text{S}_7\beta$ (3^+) $\text{Pu}_3\text{S}_4\gamma$ (3^+)	$\text{Am}_2\text{S}_3\gamma$ (3^+)
	ThS (4^+)	US ($4^+ ?$)	NpS ($3^+ ?$)	PuS (3^+)	

Les chiffres donnés après chaque composé correspondent à la valence probable du métal dans le sulfure.

VII - OXYSULFURES DE PLUTONIUM ET DE NEPTUNIUM

Nous avons vu que nos méthodes de préparation ne permettent pas d'éviter une faible contamination en oxygène, principalement à cause de la manipulation de poudres souvent très fines. Nous avons donc étudié les différents oxysulfures susceptibles d'exister dans le système Pu-O-S.

A - PREPARATION.

Si l'obtention classique des oxysulfures consiste à réduire partiellement l'oxyde par H_2S , nous avons préféré utiliser une réaction directe en phase solide de l'oxyde sur le sulfure, cette méthode permettant d'obtenir un composé avec une teneur en soufre et oxygène bien déterminée. Nous avons ainsi préparé l'oxysulfure connu $Pu_2 O_2 S$ par réaction à 1400° sous vide de mélanges pastillés de $Pu_2 O_3$ et de $Pu_2 S_3$:



Malheureusement, cette méthode ne permet pas d'obtenir, s'ils existent, des oxysulfures instables à haute température. Nous avons donc opéré, en outre des deux manières suivantes :

- Par sulfuration de l'oxysulfure $Pu_2 O_2 S$. Dans la mesure où le produit final est monophasé, on peut conclure que le rapport $\frac{O}{Pu}$ reste égal à 1, puisqu'une perte en oxygène sous forme de SO_2 est à exclure.

- Par oxydation ménagée d'un sulfure à basse température (600°C), en ampoule scellée. Cette méthode complète la précédente et évite de passer par l'intermédiaire de l'oxysulfure normal ($\text{Pu}_2 \text{O}_2 \text{S}$), mais elle nécessite pratiquement la connaissance de la formule du composé désiré pour bien choisir le sulfure à oxyder (Ex $\text{PuS} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{Pu O S}$).

B - RESULTATS

1) $\text{Pu}_2 \text{O}_2 \text{S}$

Le composé obtenu, monphasé, de structure hexagonale type $\text{Ce}_2 \text{O}_2 \text{S}$, a les paramètres suivants :

$$a = 3,929 \pm 1.10^{-3} \text{ \AA} \quad c = 6,768 \pm 2.10^{-3} \text{ \AA}$$

en très bon accord avec la littérature [17].

2) Pu O S

La sulfuration à basse température (500°C) de $\text{Pu}_2 \text{O}_2 \text{S}$ donne un mélange de deux phases. Le spectre de rayons X de la première a été indexé suivant une maille quadratique avec les paramètres :

$$a = 3,80 \pm 1.10^{-2} \text{ \AA} \quad c = 6,59 \pm 1.10^{-2} \text{ \AA}$$

L'examen des intensités des raies de diffraction montre que sa structure est isotypique de UOS ($a = 3,843 \text{ \AA}$ $c = 6,697 \text{ \AA}$). Ce composé a donc pour formule Pu O S et dérive de l'ion Pu^{4+} . Cette dernière hypothèse est confirmée par les dimensions de la maille, inférieures à celles de U O S, et par la miscibilité probablement complète entre UOS et PuOS. On a pu préparer par

oxydation ménagée de $(U_{0,5} Pu_{0,5}) S$ (voir Chap. V), l'oxysulfure mixte $(U_{0,5} Pu_{0,5}) O S$ ($a = 3,825 \pm 5.10^{-3} \text{ \AA}$, $c = 6,63 \pm 1.10^{-2} \text{ \AA}$), également isotypique de $U O S$.

La stabilité de ces composés $M O S$ décroît de l'uranium au plutonium. $U O S$ peut être fondu sans décomposition, $(U_{0,5} Pu_{0,5}) O S$ se dissocie à 1100° , et $Pu O S$ dès 600° . De toute évidence, la stabilité est liée à celle de l'ion M^{4+} . On sait que dans le cas du plutonium, la valence 4 est stable dans le système plutonium-oxygène, alors que nous ne l'avons pas rencontrée dans le système $Pu - S$.

3) $Pu_2 O_2 S_3$

Le deuxième composé obtenu par sulfuration à basse température de $Pu_2 O_2 S$ est quadratique avec les paramètres :

$$a = 3,95_5 \pm 1.10^{-2} \text{ \AA} \quad c = 7,95_5 \pm 1.10^{-2} \text{ \AA}$$

les dimensions de la maille et les intensités des raies de diffraction étant très voisines de celles de $Pu S_{1,9}$, nous avons été amené à supposer pour ce composé une structure dérivant également du type $Fe_2 As$. Voulant conserver le rapport $\frac{O}{M} = 1$ initial ($Pu_2 O_2 S$), les dimensions de la maille limitent le choix aux deux formules $Pu O S$ et $Pu_2 O_2 S_3$ pour cet oxysulfure. La première est à rejeter, la structure type $Fe_2 As$ (ou plus exactement $Pb F Cl$), étant précisément celle de l'oxysulfure $Pu O S$ déjà rencontré. Nous avons donc adopté la formule $Pu_2 O_2 S_3$, que nous devons alors écrire $(Pu^{4+})_2 (O^{=})_2 S^-(S-S)^-$. Si nous essayons de décrire cet oxysulfure dans la structure type $Pu S_{1,9}$ (figure 10 bis), deux atomes d'oxygène remplacent un atome de soufre non lié (positions $0 0 z$ ou $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z$), ces deux atomes étant alors dans les positions $\frac{1}{2}, 0, z$

et $0, \frac{1}{2}, z$. La disposition des atomes de soufre dans le plan $z = 0,732$ reste alors la même, et ce composé est donc bien un polysulfure dérivant de l'ion Pu^{4+} , forcément très instable. Le fait que l'on ait une maille de dimensions très voisines de celle de Pu S_2 n'est pas surprenant : dans le cas de US et UO_2 , 2 atomes d'oxygène placés dans des sites tétraédriques ont sensiblement le même encombrement qu'un atome de soufre dans un site octaédrique (les paramètres valent respectivement 5,49 et 5,47 Å). Cependant, si l'existence de ce composé paraît établie (on a obtenu accidentellement son homologue isomorphe $\text{Pu}_2 \text{O}_2 \text{Se}_3$ décrit comme étant Pu O Se [47] dans la littérature, avec les paramètres $a = 4,15$ Å $c = 8,37$ Å), notons que la formule $\text{Pu}_2 \text{O}_2 \text{S}_3$ ne repose en fait que sur des considérations cristallographiques.

4) $\text{Pu}_4\text{O}_4\text{S}_3$

Lorsque l'on dissocie Pu OS , on obtient à partir de 700°C une phase unique, différente de $\text{Pu}_2 \text{O}_2 \text{S}$, stable jusqu'à 1100°. L'existence d'oxysulfures dérivant soit de Pu^{3+} ($\text{Pu}_2 \text{O}_2 \text{S}$), soit de Pu^{4+} (Pu O S , $\text{Pu}_2 \text{O}_2 \text{S}_3$) laisse supposer que le nouveau composé obtenu comporte à la fois les deux types d'ions. Dans cette hypothèse, on doit pouvoir remplacer Pu^{4+} par U^{4+} et obtenir ainsi un composé stable. Nous avons fait réagir par chauffage à 1400° les mélanges $2 \text{UO}_2 + \text{Pu}_2 \text{S}_3$ et $2 \text{UO}_2 + \text{Gd}_2 \text{S}_3$: on obtient dans les 2 cas une phase unique, très stable, isotypique du nouvel oxysulfure de plutonium. On doit donc attribuer à ces composés la formule générale $\text{M}_2^{4+} \text{M}_2^{3+} \text{O}_4 \text{S}_3$, soit respectivement $\text{Pu}_4 \text{O}_4 \text{S}_3$, $\text{U}_2 \text{Pu}_2 \text{O}_4 \text{S}_3$, $\text{U}_2 \text{Gd}_2 \text{O}_4 \text{S}_3$.

Le spectre de rayons X étant très complexe, nous avons étudié la structure de cette phase sur un monocristal de $\text{U}_2 \text{Gd}_2 \text{O}_4 \text{S}_3$, obtenu par fusion sous courant d'hélium ($F = 1700 \pm 20^\circ\text{C}$). La maille est

monoclinique avec $a = (4,08 \pm 1.10^{-2}) \times n$ avec $n = 4$,
 $b = 6,75 \pm 1.10^{-2}$, $c = 3,88_2 \pm 1.10^{-2} \text{ \AA}$, $\beta = 118^\circ$. L'examen des
intensités des taches de diffraction montre qu'on est en présence
d'une surstructure pseudo-hexagonale de la structure type $\text{Ce}_2 \text{O}_2 \text{S}$,
légèrement distordue ($\beta = 118^\circ$, $\frac{a}{c} = 1,052$). La maille exacte (avec
 $n = 4$) contient deux unités $\text{U}_2 \text{Gd}_2 \text{O}_4 \text{S}_3$.

Les paramètres obtenus pour $\text{Pu}_4 \text{O}_4 \text{S}_3$ et $\text{U}_2 \text{Pu}_2 \text{O}_4 \text{S}_3$ sont les
suivants :

$$\begin{aligned} \text{Pu}_4 \text{O}_4 \text{S}_3 \quad a &= 4,06_6 \times 4 \pm 1.10^{-2}, \quad b = 6,72_8, \quad c = 3,87_2, \\ &\beta = 118^\circ \quad \frac{a}{c} = 1,050 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{U}_2 \text{Pu}_2 \text{O}_4 \text{S}_3 \quad a &= 4,07_8 \times 4 \pm 1.10^{-2}, \quad b = 6,77_1, \quad c = 3,91_7, \\ &\beta = 118^\circ \quad \frac{a}{c} = 1,044 \end{aligned}$$

Ce type d'oxysulfure étant caractérisé par la présence d'ions M^{3+}
et M^{4+} , nous avons cherché à le préparer dans le cas du cerium
(Ce^{3+} et Ce^{4+} existent). Nous avons effectivement obtenu $\text{Ce}_4 \text{O}_4 \text{S}_3$
avec les paramètres :

$$a = 4,02_5 \times 4 \pm 1.10^{-2}, \quad b = 6,85_3, \quad c = 3,92_8, \quad \beta = 118^\circ, \quad \frac{a}{c} = 1,025$$

Comme pour les oxysulfures type UOS, la stabilité est liée à celle
des ions M^{3+} et M^{4+} . C'est ainsi que $\text{U}_2 \text{Gd}_2 \text{O}_4 \text{S}_3$ et $\text{U}_2 \text{Pu}_2 \text{O}_4 \text{S}_3$
sont stables jusqu'au point de fusion alors que $\text{Pu}_4 \text{O}_4 \text{S}_3$ et
 $\text{Ce}_4 \text{O}_4 \text{S}_3$ se dissocient au-delà de 1000° pour redonner les oxy-
sulfures classiques $\text{Pu}_2 \text{O}_2 \text{S}$ et $\text{Ce}_2 \text{O}_2 \text{S}$.

Nous avons pu confirmer la présence d'ions Ce^{4+} diamagnétiques
dans $\text{Ce}_4 \text{O}_4 \text{S}_3$ par une mesure de la susceptibilité magnétique de
ce dernier. Nous avons obtenu une susceptibilité à la température

ambiante de $1350 \cdot 10^{-6}$ uem/atome g de cerium. Si nous comparons cette dernière valeur à celle de $\text{Ce}_2 \text{S}_3$ (α) ($2250 \cdot 10^{-6}$ uem/atome g), nous obtenons une concentration d'ions Ce^{4+} égale à 40 %, en bon accord avec notre hypothèse.

C - OXYSULFURES DE NEPTUNIUM

Les résultats sont tout à fait analogues à ceux obtenus pour le plutonium, et ils confirment l'analyse que nous en avons donnée en fonction des différentes espèces ioniques présentes.

Np O S

Nous l'avons obtenu par oxydation ménagée à 700°C en ampoule scellée de NpS . Sa structure, isomorphe de UOS et PuOS , est quadratique avec les paramètres :

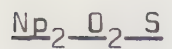
$$a = 3,815 \pm 3 \cdot 10^{-3} \text{ \AA} \quad c = 6,623 \pm 5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$$

Cet oxysulfure dérive de Np^{4+} , comme toute la série isotypique des oxysulfures d'actinides M O S (voir figure 10, où $\text{M} = \text{Th}, \text{Pa}, \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$).

$\text{Np}_4\text{O}_4\text{S}_3$

Par dissociation sous vide à 700° , on obtient l'oxysulfure $\text{Np}_4 \text{O}_4 \text{S}_3$, type $\text{Pu}_4 \text{O}_4 \text{S}_3$, caractéristique de la présence simultanée de deux types d'ions M^{4+} et M^{3+} ($\text{Np}_2^{4+} \text{Np}_2^{3+} \text{O}_4 \text{S}_3$). Les paramètres sont les suivants :

$$\begin{aligned} a &= 4,07 \times 4 \pm 1 \cdot 10^{-2} \text{ \AA} & b &= 6,76 \pm 1 \cdot 10^{-2} \text{ \AA} \\ c &= 3,89 \pm 1 \cdot 10^{-2} \text{ \AA} & \beta &= 118^\circ & \frac{a}{c} &= 1,046 \end{aligned}$$



A haute température (1600°C) seul Np₂ O₂ S est stable. Sa structure est du type Pu₂ O₂ S (il dérive donc de Np³⁺) avec les paramètres :

$$a = 3,95 \pm 1.10^{-2} \text{ \AA} \quad c = 6,80 \pm 1.10^{-2} \text{ \AA}$$

VIII - EMPLOI DES MONOSULFURES D'URANIUM ET DE PLUTONIUM COMME COMBUSTIBLE NUCLEAIRE - QUELQUES PROPRIETES PHYSIQUES DE CES COMPOSES

A - INTERET DE L'EMPLOI DES SULFURES

La recherche d'un combustible nucléaire pour réacteur rapide fonctionnant à haute température, sous haut flux neutronique, a imposé un certain nombre de caractéristiques qui ont limité le choix du combustible. Les études se sont ainsi portées sur deux groupes de composés :

- les oxydes mixtes (U,Pu) O₂

- les carbures ou carbonitrures mixtes (U,Pu) C et (U,Pu)(C,N).

Ces deux sortes de combustibles possèdent des propriétés communes qui sont a priori favorables à leur emploi :

- structure cristalline simple (cubique type NaCl ou Ca F₂)
- composé monophasé quel que soit le rapport $\frac{U}{Pu}$
- point de fusion élevé.

Cependant, la compatibilité combustible-gaine est plutôt favorable à l'emploi des oxydes, alors que la conductibilité thermique des carbures est très nettement supérieure à celle des oxydes (permettant ainsi d'atteindre des puissances spécifiques plus élevées).

L'étude d'un combustible de type (U,Pu)S permet de prévoir que ses propriétés seront intermédiaires entre celles des oxydes et des carbures. Ainsi, on obtient bien un composé monophasé, cubique

type Na Cl, avec un point de fusion élevé (2460° pour US [137], 2350°C pour PuS [227]). En l'absence d'autres études ou mesures sur ce combustible, nous pouvions espérer qu'il posséderait à la fois les qualités des oxydes et des carbures (ce qui est effectivement le cas en ce qui concerne la conductibilité thermique de US, conforme à celle d'un composé semi-métallique). En fait, le problème est beaucoup plus complexe, car le choix d'un combustible dépend essentiellement de son comportement sous irradiation, et c'est seulement après des études faites en pile que l'on pourra dire si l'emploi de sulfures peut présenter une solution valable.

B - OBTENTION DE MONOSULFURES (U,Pu)S COMME COMBUSTIBLE

Nous avons vu qu'il était possible de préparer de façon relativement simple (réduction en phases solides de US_2 ou $Pu_2 S_3$ par l'hydruure UH_3 ou $Pu H_3$), les monosulfures US, PuS ou (U,Pu)S. Deux propriétés, fonction de cette préparation, ont particulièrement retenu notre attention :

- la densité expérimentale obtenue, que nous avons pu améliorer (92 % de la densité théorique) grâce à un broyage très fin des poudres et une température de frittage élevée (1700°C pour US).
- la présence de phases secondaires.

Ce dernier problème est important, car l'existence de phases dispersées, même en très faible quantité, peut être néfaste pour le comportement sous irradiation. Si nous avons pu facilement éliminer la présence de métal ou de sulfures supérieurs ($U_2 S_3$ ou $Pu_3 S_4$), par contre nous avons souvent observé des traces d'oxyde ou d'oxysulfure. L'analyse aux rayons X s'est révélée ici insuffi-

sante (surtout pour UO_2 qui possède le même paramètre cristallin que US), et nous avons employé l'examen micrographique pour développer ces traces (figures 11 et 12). La présence de UOS est particulièrement aisée à observer à cause de l'existence d'un précipité de type Widmanstätten (figure 11-b). Malgré l'augmentation de la température de recuit, il nous a été très difficile de supprimer complètement les traces d'oxyde, car la solubilité de l'oxygène dans les monosulfures est très faible.

Afin d'expliquer dans le cas du monosulfure d'uranium l'apparition et la stabilité des phases UO_2 et UOS , nous avons cherché à préciser le diagramme U-O-S relativement à ces trois phases.

 dans UOS

- La solubilité de UO_2 est très importante ($> 40\%$) à haute température (au-delà de 1500°). Elle s'accompagne d'une diminution du paramètre c de la phase UOS , les atomes d'oxygène se substituant aux atomes de soufre (c passe de $6,694 \text{ \AA}$ à $6,05 \text{ \AA}$), alors que le paramètre a reste sensiblement constant.
- US et UO_2 ainsi que US et UOS ne réagissent pas entre eux même à haute température. On a noté un point de fusion très bas (1800°) pour un mélange équimoléculaire $\text{US} + \text{UO}_2$, indiquant probablement la présence d'un eutectique.

C - PROPRIETES PHYSIQUES DES MONOSULFURES

Les mesures ci-dessous ont été effectuées dans notre laboratoire grâce à l'obligeance de Messieurs VAN CRAEYNST pour la conductibilité thermique et électrique, et RAPHAEL pour la susceptibilité magnétique. Elles ont permis de confirmer un certain nombre de résultats que nous avons mis en évidence au cours de notre étude.

1) Conductibilité thermique

Nous avons effectué une mesure de diffusivité thermique sur le monosulfure d'uranium entre 25 et 1500°C. Nous avons utilisé la méthode d'Angstroem [48] entre 25 et 1000°C et la méthode de Cowan [48] entre 800 et 1500°C. Les échantillons utilisés avaient une densité variant entre 85 et 94 % de la densité théorique. La figure 13 montre qu'il y a continuité entre les 2 méthodes utilisées. La comparaison avec les résultats de BATES [56] et de KRUGER [49] montre des différences nettement supérieures à la dispersion expérimentale. Ces écarts, qui ne semblent pas s'expliquer par l'influence de la densité des échantillons, sont probablement dus soit à la présence de phases secondaires (UOS , UO_2), soit à une faible quantité d'oxygène dissous dans US .

2) Conductibilité électrique

Les mesures ont été effectuées sur des échantillons frittés (1600°C) de forme cylindrique ($\varnothing = 6$ mm, $h = 10$ mm). Nous avons fait varier la température entre 20 et 1000°C, sauf pour PuS où nous avons effectué une mesure à froid jusqu'à 4°K.

- Monosulfure d'uranium -

US possède une conductibilité élevée, de type métallique, nos résultats (figure 14) étant en bon accord avec la littérature [50, 51].

- Monosulfure de plutonium -

L'examen de la courbe de la figure 15 présente dans un large intervalle de température une partie exponentielle correspondant à une

conductibilité de type semi-conducteur. L'énergie d'activation correspondante est de 0,21 eV, voisine de celle donnée par MOSER et al. [16]

L'interprétation de la résistivité de Pu S à basse température (fig. 16) est plus délicate : la conductibilité intrinsèque devient négligeable pour $T < 150^\circ\text{K}$, et la présence d'une conductibilité extrinsèque due à des impuretés (oxygène, azote) est assez hypothétique.

Le caractère semi-conducteur de Pu_3S_4 est par contre indiscutable (figures 17 et 18), l'augmentation de la résistivité et de l'énergie d'activation (0,49 eV) par rapport à Pu S n'étant pas en contradiction avec la présence d'ion Pu^{3+} dans ces deux composés.

Le fait que Pu S soit semi-conducteur alors que les monosulfures de terres rares trivalentes sont de type métallique s'explique par la différence de stabilité existant entre les niveaux 4 f et 5 f.

3) Susceptibilité magnétique

- Monosulfure d'uranium -

Nous avons mesuré la susceptibilité de US entre son point de Curie (178°K) et 950°K (fig. 19). La loi $\chi = \frac{C}{T - 178}$ n'est pas suivie sur l'ensemble de la courbe, et nous avons calculé le facteur χ_0 (paramagnétisme de Pauli dû aux électrons de conduction) pour obtenir une loi de Curie-Weiss valable. Nous avons obtenu $\chi_0 = 245 \cdot 10^{-6}$ u e m/mole, avec un moment égal à 2,31 magnétons de Bohr. Cette valeur de χ_0 ne semble pas incorrecte, car US a une conductibilité électrique de type métallique, et sa chaleur spécifique électronique est très grande : la mesure de la chaleur

spécifique $C_p = \alpha T^3 + \gamma T$ effectuée à basse température par WESTRUM [41] donne $\gamma = 18,4$ millijoule/mole/°K². Cependant, on doit noter que le moment obtenu est inférieur à ceux que l'on peut calculer pour U^{4+} et U^{3+} ($5 f^2$ donne $3,58 \mu_B$ et $5 f^3$ donne $3,62 \mu_B$) cette modification pouvant être due à l'influence du champ cristallin sur la structure de niveaux.

- Monosulfure de plutonium -

Nous avons mesuré la susceptibilité de Pu S entre 4 et 1100°K (fig. 20). Pour tous les autres sulfures de plutonium, nous avons conclu à la présence d'ions Pu^{3+} . Le paramètre cristallin de Pu S étant nettement supérieur à celui de US, il paraît raisonnable de conserver cette même hypothèse pour le monosulfure. Le calcul effectué (voir l'article de G. RAPHAEL [55]) montre un très bon accord entre les courbes calculées et mesurées (fig. 20) et confirme la présence d'ions Pu^{3+} .

Ces résultats permettent de conclure à une grande différence existant entre les structures électroniques de US et de PuS. Dans le cas de US, on observe une grande densité d'états au niveau de Fermi, probablement due à l'existence de niveaux liés virtuels $5 f$, qui correspondent à un nombre d'électrons f compris entre 2 et 3. Aussi ne peut-on pas parler en toute rigueur d'ions U^{4+} ou d'ions U^{3+} dans US. Cependant, lorsque l'on décrit la série des actinides, on sait que les niveaux f se stabilisent en énergie, et les mesures effectuées sur PuS permettent de supposer que la configuration électronique du plutonium est $5 f^5$ (Pu^{3+}).

Les quelques résultats relatifs à NpS que nous avons (paramètre réticulaire voisin de PuS, résistivité électrique élevée à la température ambiante : $60\,000 \mu cm$) laissent prévoir une structure électronique du même type que Pu S.

CONCLUSION

Dans le système plutonium-soufre, nous avons caractérisé les composés définis suivante : Pu S_2 , Pu_2S_3 sous trois variétés cristallographiques α , β , γ et PuS . Tous ces composés sont isomorphes des composés analogues des terres rares ceriques et dérivent toujours lorsqu'ils sont manifestement ioniques, de l'ion Pu^{3+} . En particulier Pu S_2 est un polysulfure de Pu^{3+} (cf Ce S_2), fondamentalement différent de US_2 qui est un sulfure simple dérivant de U^{4+} . Comme pour Ce_2S_3 , l'existence des trois variétés cristallographiques α , β et γ est liée non seulement à la température mais à de légères variations de teneur en soufre. Seule la variété α a une composition correspondant à la formule M_2S_3 .

L'étude des sélénures de plutonium a confirmé l'analogie plutonium lanthanides. On a préparé le polysélénure Pu Se_2 , le sesquisélénure sous deux variétés β et γ , et le monosélénure.

Vu l'intérêt général que présentent les structures type M S_2 , on a résolu complètement la structure dans le cas particulier de Ce Se_2 . L'édifice cristallin contient à la fois des ions simples Se^{2-} et des polyions $(\text{Se-Se})^{2-}$, en accord avec le fait que le Ce Se_2 est un polysélénure. Les polyions $(\text{Se-Se})^{2-}$ sont distribués dans un plan et leur arrangement peut conduire à divers types de surstructures possibles de la structure simple Fe_2As suivant la valeur du rayon de l'ion métallique.

Comme on pouvait s'y attendre, le neptunium présente vis-à-vis du soufre un comportement intermédiaire entre ceux de l'uranium et du

plutonium. Les composés Np S_3 , $\text{Np}_2 \text{S}_5$, $\text{Np}_3 \text{S}_5$ sont isomorphes des dérivés correspondants de l'uranium, tandis que le sesquisulfure $\text{Np}_2 \text{S}_3$ (α , β , γ) est du type plutonium. La valence IV est nettement moins stable que dans le cas de l'uranium et il nous a été impossible de préparer le sulfure Np S_2 , type US_2 .

Dans les systèmes mixtes uranium-plutonium-soufre ou uranium-lanthanide-soufre, on a principalement observé l'existence dans un très large domaine de concentration d'un sulfure supérieur répondant à la formule $\text{M}_3 \text{S}_5$. De tels sulfures sont caractéristiques de deux cations dans des états de valence différents et pour la composition $\frac{1}{3} - \frac{2}{3}$, on a affaire à des composés définis $(\text{U}^{\text{IV}}, \text{M}_2^{\text{III}})\text{S}_5$.

Lorsqu'on passe aux oxysulfures de plutonium, la valence IV commence à acquérir une certaine stabilité. La situation est intermédiaire entre ce qu'on observe pour l'oxyde où la valence IV est la plus stable et les sulfures où on n'observe que la valence III. Nous avons pu préparer en plus de l'oxysulfure habituel $\text{Pu}_2 \text{O}_2 \text{S}$ (valence III), l'oxysulfure Pu O S très instable (valence IV) et un oxysulfure de stabilité moyenne $\text{Pu}_4 \text{O}_4 \text{S}_3$ correspondant aux deux états d'oxydation 3 et 4. Ce dernier type d'oxysulfure devient très stable si on remplace les ions Pu^{4+} par des ions U^{4+} (valence normale pour l'uranium), et on obtient le composé défini $\text{U}_2^{\text{IV}} \text{Pu}_2^{\text{III}} \text{O}_4 \text{S}_3$. On peut obtenir également des oxysulfures $\text{U}_2^{\text{IV}} \text{M}_2^{\text{III}} \text{O}_4 \text{S}_3$ où M est lanthanide. Le cerium grâce à ses deux états de valence se comporte comme le plutonium et il est possible de préparer l'oxysulfure $\text{Ce}_4 \text{O}_4 \text{S}_3$, d'ailleurs instable.

Dans l'étude des composés à caractère métallique (US , PuS , $\text{Pu}_3 \text{S}_4$), les structures électroniques se sont révélées très différentes entre les monosulfures d'uranium (structure de bande avec une conductibilité électronique élevée) et de plutonium (semi-conducteur

avec présence d'ions Pu^{3+}). L'analogie plutonium-lanthanides n'est plus possible pour ces composés, les couches 4f et 5f n'ayant pas la même stabilité.

En fait, nous nous sommes souvent basés sur des critères cristallographiques (changement de structure, variation des dimensions de la maille cristalline) pour étudier l'évolution des différentes valences et de leur stabilité dans les systèmes actinides-soufre, critères surtout valables pour des composés ioniques. C'est effectivement le cas pour les oxydes et les oxysulfures, où chaque espèce chimique correspond toujours à une formule ionique unique. Pour les sulfures, l'existence d'une part de polysulfures, d'autre part de sous sulfures métalliques, nécessite une plus grande prudence.

L'étude comparée des sulfures, oxysulfures et oxydes d'actinides nous permet finalement de confirmer que, pour une valence donnée, leur stabilité est décroissante de l'uranium au plutonium, et des oxydes aux sulfures, en excluant le cas du thorium où seule la valence 4 est connue. Toujours dans le cas de composés ioniques, chaque espèce cristallographique est caractéristique d'un type de valence. Ce fait très important, qui nous a guidé tout au long de notre étude, a pu être particulièrement illustré par l'existence de composés mixtes comportant un nombre bien déterminé d'ions M^{3+} et M^{4+} . Ainsi les formules et les propriétés des composés $\text{M}_4 \text{O}_4 \text{S}_3$ et $\text{M}_3 \text{S}_5$, découverts à la suite de l'étude des sulfures d'uranium ($\text{U}_3 \text{S}_5$ $\overline{237}$) et des oxysulfures de plutonium ($\text{Pu}_4 \text{O}_4 \text{S}_3$ $\overline{237}$), ne peuvent s'interpréter que par la présence des deux types d'ions M^{3+} et M^{4+} . L'existence de ce type de structure établit donc pour un composé donné la présence des deux degrés d'oxydation. Ainsi on rencontre le type $\text{M}_4 \text{O}_4 \text{S}_3$ avec le cerium, le neptunium et le plutonium, et le type $\text{M}_3 \text{S}_5$ avec l'uranium et le neptunium.

Nous avons insisté sur l'intérêt pratique que peuvent comporter certains de ces composés comme les monosulfures d'uranium et de plutonium. Rien ne s'oppose en principe à leur utilisation comme combustible nucléaire, et seules des études plus poussées (conductibilité thermique, gonflement sous irradiation) pourront décider de leur emploi.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. GRAHAM et F.K. MAC TAGGARD
Austral J. Chem. 13 p. 67 (1966)
- [2] E.D. EASTMAN - L. BREWER - L. BROMLEY - P.W. GILLES et
N.L. LOFGREN
J. Am. Chem. Soc. 72 p. 4019 (1950)
- [3] M. PICON - J. FLAHAUT
Bull. Soc. Chim. Fr. p. 772 (1958)
- [4] P. KHODADAD
Bull. Soc. Chim. Fr. n° 1 p. 133 (1961)
- [5] W.H. ZACHARIAZEN
Acta Cryst. 2 57 (1949)
- [6] W.H. ZACHARIAZEN
Acta Cryst. 2 291 (1949)
- [7] W.H. ZACHARIAZEN
Acta Cryst. 2 60 (1949)
- [8] J. FLAHAUT - M. GUITTARD - M. PATRIE - M.P. PARDO -
S.M. GOLABI - et L. DOMANGE
Acta Cryst. 19 p. 14 (1965)
- [9] P. KHODADAD - J. FLAHAUT
C.R.Ac. Sc. Paris p. 244 p. 462 (1957)
- [10] R.C.L. MOONEY
Z. fur Krist. 120 p. 278 (1964)
- [11] E.D. EASTMAN - L. BREWER - L.R. BROMLEY - P.W. GILLES -
N.L. LOFGREN
J. Amer. Chem. Soc. 73 p. 3896 (1951)
- [12] F. GRONVOLD - H. HARALDSEN - T. THURMAN-MOE et T. TUFTE
ARL-62, 427 (1962)

- 13 D. CATER
ANL 6140 - Thèse de l'Université du Kansas (1960)
- 14 P.D. SCHALEK
J. Am. Cer. Soc. 46 L55 (1963)
- 15 M. ALLBUTT - A.R. KUNKISSON et R.A. CARNEY
A E R E - R 4903 (1965)
- 16 J.B. MOSER et O.L. KRUGER
J. of Appl. Phys. 38, 8, p. 3215 (1967)
- 17 R. DIDCHENKO - F.P. GORTSEMA
J. of Inorg. Chem. 2, 5, p. 1079 (1963)
- 18 M. TETENBAUM
J. of Applied. Phys. 35, 8, p. 2468 (1964)
- 19 ANL Progress Report - ANL 7071 p. 33 (1965)
- 20 R. BALLESTRACCI - E.F. BERTAUT - R. PAUTHENET
J. Phys. Chem. Solids 24, p. 487 (1963)
- 21 Y.B. KATAYAMA
H.W. 76 300 . 2 . 1 (1962)
- 22 O.L. KRUGER - J.B. MOSER
J. Inorg. Nucl. Chem. 28 p. 825 (1966)
- 23 J.P. MARCON
C.R. Acad. Sc. Paris 264-C-p. 1475 (1967)
- 24 M. ATCHAYYA - B. SESHAGIRI RAD et V.V. DADAPE
Ind. J. Chem. 4 p. 370 (1966)
- 25 R. PASCARD
4° Plansee Seminar. Reutte (Tyrol) 20 Juin 1961
- 26 F. ANSELIN
Thèse 3° cycle - Faculté des Sciences Paris (1965)
- 27 J. MELAMED
Rapport C.E.A. 1967
- 28 M. ALLBUTT et A.K. JUNKISSON
A E R E - R 5541 (1967)

- [29] G. BRUZZONE et G.L. OLCESE
Colloque CNRS Orsay (France), 1er Oct. 1965 (p. 387)
- [30] J. FLAHAUT - M. GUITTARD - O. GEROCHOV - Mme WINTERBERGER
Colloque CNRS Orsay (France), 1er Oct. 1965 (p. 431)
- [31] O.L. KRUGER
ANL 7349 (1967) p. 96
- [32] J.P. MARCON et R. PASCARD
J. of Inorg. Nucl. Chem. 28 p. 2551 (1966)
- [33] P. BESANÇON - C. ADOLPHE - J. FLAHAUT
C.R. Ac. Sc. Paris, 266 série C p. 111 (1968)
- [34] J.P. MARCON - R. PASCARD
C.R. Ac. Sc. Paris, 266 série C p. 270 (1968)
- [35] W.L. COX - H. STEINFINK - W.F. BRADLEY
Inorg. Chem. 5, 2, p. 319 (1966)
- [36] A. BENACERRAF
Thèse de Doctorat en pharmacie - Paris (1959)
- [37] R. WANG - H. STEINFINK - W.F. BRADLEY
Inorg. Chem. 5, 1, p. 143 (1966)
- [38] P. COSTA - R. LALLEMENT
J. Phys. Chem. Solids Vol. 25 p. 559 (1964)
- [39] P. BESANÇON
C.R. Acad. Sc. (1968) 267 p. 1130
- [40] J.P. MARCON
C.R. Acad. Sc. Paris 265, p. 235 (1967)
- [41] E.F. WESTRUM
A.I.M.E. Special Report n° 13 p. 255 (1964)
- [42] G.V. SAMSONOV
High-Temperature Compounds of rare earth with non metals
C.B. New-York (1965) p. 219
- [43] K. GSCHNEIDER
Rare Earth Alloys - Toronto-New York-London,
Princeton (1961)

- ∠447 J. FLAHAUT - M. GUITTARD - M. PATRIE
Bull. Soc. Chim. France p. 1917 (1959)
- ∠457 J.Y. PORTNOFF - D. CALAIS
J. of Nucl. Mat. 24, p. 158 (1967)
- ∠467 J. FLAHAUT - L. DOMANGE - M. GUITTARD - M.P. PARDO -
M. PATRIE
C.R. Acad. Sci. (1963) 257 p. 1530
- ∠477 A.F. GORUM
Acta Cryst. (1957) 10, p. 144
- ∠487 J.C. VAN CRAEYNEST
Rapport C.E.A. à paraître
- ∠497 O.L. KRUGER - J.B. MOSER
Rapport ANL 6868 (1964) p. 139
- ∠507 KANTER et KAZMIEROWICZ
Rapport ANL 6856 (1964) p. 34
- ∠517 M. ALLBUTT et A.R. JUNKISSON
Rapport AERE-R-5116 (1966)
- ∠527 R. WANG - H. STEINFINK
6ème Conf. des terres rares - Gatlinburg (1967)
- ∠537 V.I. KALITIN - E.I. YAREMBACH et N.P. LUZHNYA
J. of Inorg. Mat. Vol. 2, n° 11, p. 1672 (1966)
- ∠547 Rapport ANL 7279, p. 53 (1966)
- ∠557 G. RAPHAEL - A publier
- ∠567 BATES
Rapport B N W L 150, p. 119 (1965)

Manuscrit reçu le 15 Septembre 1969

A N N E X E

FACTEURS DE STRUCTURE OBSERVES ET CALCULES POUR LE COMPOSE Ce Se₂

H	K	L	F OBS	F CALC	H	K	L	F OBS	F CAL.
4	0	0	-155.68	-372.31	4	0	5	18.90	1.00
8	0	0	156.79	257.40	4	0	6	- 36.70	- 21.19
12	0	0	-175.70	-183.28	4	0	7	131.22	123.50
16	0	0	140.11	134.02	4	0	8	-143.45	-140.40
20	0	0	-90.07	-100.21	4	0	9	75.62	- 75.77
0	0	2	-96.74	- 84.52	4	0	10	- 44.48	- 32.31
0	0	3	-214.62	-291.11	4	0	11	176.81	190.40
0	0	4	137.89	144.86	4	0	12	15.57	32.91
0	0	5	- 24.46	- 9.91	4	0	13	- 28.91	- 35.73
0	0	6	31.14	22.06	4	0	14	-105.64	-120.42
0	0	7	-123.43	-132.27	4	0	15	48.93	45.64
0	0	8	152.34	158.04	4	0	18	- 51.15	- 68.61
0	0	9	71.17	78.84	4	0	19	50.04	45.44
0	0	10	41.14	30.24	4	0	22	- 44.48	- 85.80
0	0	11	-182.37	-202.07	6	0	1	- 60.05	- 69.61
0	0	12	- 15.57	- 30.55	6	0	2	38.92	4.27
0	0	13	15.57	38.54	6	0	3	126.77	182.14
0	0	14	107.86	122.85	6	0	4	56.71	59.84
0	0	15	- 35.58	- 49.36	6	0	5	-123.43	-131.14
0	0	18	57.82	69.50	6	0	6	-152.34	-180.34
0	0	19	- 41.14	- 49.32	6	0	7	40.03	31.16
0	0	20	- 15.57	- 53.08	6	0	8	123.43	-131.14
0	0	22	53.38	88.52	6	0	9	66.72	53.30
2	0	1	102.30	96.56	6	0	10	- 66.72	- 67.78
2	0	2	- 58.94	- 40.15	6	0	12	48.93	50.86
2	0	3	-210.17	-225.48	6	0	14	- 73.39	- 86.81
2	0	4	- 86.74	- 82.07	6	0	15	- 52.26	- 57.53
2	0	5	191.26	179.62	6	0	16	45.59	55.08
2	0	6	191.26	200.63	6	0	17	72.28	97.44
2	0	7	- 26.69	- 29.14	6	0	19	- 44.48	- 70.31
2	0	8	-140.11	-153.61	8	0	1	11.12	14.05
2	0	9	- 61.16	- 47.83	8	0	2	58.94	- 65.29
2	0	10	63.38	65.51	8	0	3	-143.45	-177.21
2	0	11	24.46	19.54	8	0	4	80.06	87.93
2	0	12	- 61.16	- 62.58	8	0	5	15.57	10.34
2	0	14	77.84	89.71	8	0	6	24.46	13.91
2	0	15	54.49	64.18	8	0	7	- 98.97	-101.98
2	0	16	- 56.71	- 66.22	8	0	8	112.31	108.57
2	0	17	- 71.17	- 97.75	8	0	9	68.94	69.38
2	0	18	- 18.90	- 4.22	8	0	10	50.04	29.33
2	0	19	41.14	77.20	8	0	11	-146.78	-162.84
4	0	1	- 24.46	- 4.96	8	0	12	- 35.58	- 34.26
4	0	2	64.50	79.39	8	0	13	26.69	33.27
4	0	3	200.16	243.22	8	0	14	97.86	108.79
4	0	4	-107.86	-120.87	8	0	15	- 31.14	- 38.83

H	K	L	F OBS	F CALC.	H	K	L	F OBS	F CALC.
8	0	18	51.15	64/02	14	0	15	-15.57	-43.06
8	0	19	-46.70	-38.34	14	0	16	24.46	32.65
10	0	1	64.50	47.64	14	0	17	58.94	83.53
10	0	2	45.59	11.89	16	0	1	48.93	22.90
10	0	3	-140.11	-141.42	16	0	2	-64.50	-49.03
10	0	4	-51/15	-43.81	16	0	3	-105.64	-95.94
10	0	5	94.52	90.77	16	0	4	50.04	44.79
10	0	6	134.55	150.28	16	0	5	38.92	24.38
10	0	7	-24.46	-29.20	16	0	7	-61.16	-64.01
10	0	8	93.41	-99.04	16	0	8	60.05	54.07
10	0	9	-61.16	-51.53	16	0	9	56.71	56.56
10	0	10	61.16	64.81	16	0	11	-88.96	-104.14
10	0	12	-36.70	-39.98	16	0	12	-28.91	-34.37
10	0	14	66.72	78.84	16	0	14	61.16	77.29
10	0	15	43.37	49.90	18	0	1	46.70	29.16
10	0	16	-18.90	-43.18	18	0	2	40.03	21.84
10	0	17	-68.94	-92.12	18	0	3	-91.18	-86.67
12	0	1	-22.24	-19.72	18	0	4	-18.90	-29.31
12	0	2	70.06	55.75	18	0	5	54.49	45.87
12	0	3	137.89	129.28	18	0	6	96.74	100.09
12	0	4	-66.72	-62.57	18	0	7	-18.90	-20.50
12	0	5	-15.57	-18.77	18	0	8	-50.04	-62.18
12	0	6	-15.57	-6.58	18	0	9	-45.59	-39.90
12	0	7	77.84	80.86	18	0	10	46.70	52/43
12	0	8	-74.50	-78.19	18	0	12	-28.91	-26.16
12	0	9	-51.15	-62.65	18	0	13	-14.46	-27.60
12	0	10	-18.90	-24.37	18	0	14	40.03	57.35
12	0	11	116.76	131.85	20	0	1	-15.57	-24.31
12	0	12	45.59	34.71	20	0	2	41.14	43.62
12	0	13	-18.90	-31.27	20	0	3	63.38	72.64
12	0	14	-78.95	-93.10	20	0	4	-15.57	-32.49
12	0	18	-22.24	-57.23	20	0	5	-15.57	-27.51
14	0	1	-60.05	-35.63	20	0	7	38.92	51.35
14	0	2	-45.59	-19.21	20	0	8	-26.69	-36.12
14	0	3	120.10	110.40	20	0	9	-38.92	-51.00
14	0	4	50.04	34.47	20	0	11	52.26	81.37
14	0	5	-80.06	-63.58	20	0	12	18.90	33.23
14	0	6	-122.32	-122.84	22	0	2	-31.14	-22.07
14	0	7	18.90	25.16	22	0	3	54.49	68.19
14	0	8	68.94	77.52	22	0	4	18.90	26.59
14	0	9	56.71	46.33	22	0	5	-42.26	-34.21
14	0	10	-56.71	-59.13	22	0	6	-56.71	-81.47
14	0	12	26.69	31.75	22	0	8	24.46	51.38
14	0	13	22.24	26.40	-2	0	1	-78.95	-11.47
14	0	14	-55.60	-68.37	-2	0	2	66.72	65.48

H	K	L	F OBS	F CALC.	H	K	L	F OBS	FCALC.
-2	0	3	177.92	211.75	-6	0	14	67.83	77.10
-2	0	4	90.07	92.01	-6	0	15	61.16	66.06
-2	0	5	-172.36	-198.10	-6	0	16	-68.94	-75.68
-2	0	6	-164.58	-184.70	-6	0	17	-65.61	-82.58
-2	0	7	35.58	22.53	-6	0	19	56.71	80.25
-2	0	8	136.78	162.90	-8	0	1	-10.01	- 5.39
-2	0	9	50.04	33.84	-8	0	2	-62.27	-72.90
-2	0	10	-50.04	-57.25	-8	0	3	-133.44	-159.55
-2	0	11	-15.57	-23.56	-8	0	4	82.29	97.85
-2	0	12	63.38	71.02	-8	0	5	15.57	0.31
-2	0	14	-73.39	-85.98	-8	0	6	-15.57	-1.89
-2	0	15	-63.38	-67.44	-8	0	7	-88.96	-92.82
-2	0	16	64.50	73.73	-8	0	8	116.76	121.32
-2	0	17	73.39	92.33	-8	0	9	68.94	69.99
-2	0	19	-60.05	-80.82	-8	0	10	28.91	12.13
-4	0	1	6.67	8.40	-8	0	11	-142.34	-163.43
-4	0	2	56.71	84.68	-8	0	12	-11.12	-24.59
-4	0	3	153.46	231.57	-8	0	13	18.90	42.79
-4	0	4	-95.63	-127.16	-8	0	14	86.74	97.53
-4	0	5	28.91	7.05	-8	0	15	-31.14	-45.07
-4	0	6	-30.02	-11.43	-8	0	18	44.48	59.63
-4	0	7	94.52	117.87	-8	0	19	-36.70	-45.38
-4	0	8	-136.78	-147.76	-8	0	20	-26.69	-52.55
-4	0	9	-71.17	-76.18	-10	0	1	-96.74	-93.05
-4	0	10	-36.70	-22.39	-10	0	2	75.62	49.82
-4	0	11	171.25	190.62	-10	0	3	118.98	109.99
-4	0	12	15.57	27.60	-10	0	4	73.39	66.55
-4	0	13	-15.57	-41.12	-10	0	5	-189.04	-143.51
-4	0	14	-108.98	-114.15	-10	0	6	-114.54	-103.17
-4	0	15	51.15	48.89	-10	0	7	15.57	12.25
-4	0	18	-51.15	-66.17	-10	0	8	120.10	127.30
-4	0	19	42.26	49.11	-10	0	9	131.22	4.01
-4	0	20	15.57	53.40	-10	0	10	-45.59	-37.59
-4	0	22	-45.59	-86.63	-10	0	11	-26.69	-22.65
-6	0	1	80.06	110.65	-10	0	12	64.50	70.34
-6	0	2	-57.82	-57.78	-10	0	13	-33.36	-12.65
-6	0	3	-114.54	-153.33	-10	0	14	-52.26	-66.51
-6	0	4	-65.61	-81.27	-10	0	15	-51.15	-60.80
-6	0	5	151.23	174.76	-10	0	16	58.94	72.62
-6	0	6	147.90	141.98	-10	0	17	46.70	71.04
-6	0	7	-24.46	-15.84	-10	0	19	-44.48	-75.87
-6	0	8	-128.99	-149.74	-12	0	1	8.90	2.60
-6	0	9	-40.03	-17.15	-12	0	2	71.17	64.34
-6	0	10	46.70	46.58	-12	0	3	124.54	109.05
-6	0	11	26.69	24.62	-12	0	4	-74.50	-74.45
-6	0	12	-68.94	-73.37	-12	0	5	-10.01	- 6.63
-6	0	13	15.57	9.51	-12	0	7	66.72	70.03

H	K	L	F OBS	F CALC.	H	K	L	F OBS	F CALC.
-12	0	8	-96.74	-94.25	-20	0	4	-41.14	-45.84
-12	0	9	-60.05	-63.04	-20	0	7	33.36	40.03
-12	0	10	-31.14	- 2.97	-20	0	8	-44.48	55.48
-12	0	11	106.75	133.01	-20	0	9	-24.46	-50.57
-12	0	12	18.90	21.80	-20	0	11	52.26	83.84
-12	0	13	-38.92	-43.33	-22	0	1	43.37	55.52
-12	0	14	-61.16	-78.52	-22	0	2	-31.14	-26.58
-12	0	17	-27.80	- 8.36	-22	0	3	-38.92	-53.12
-12	0	18	-27.80	-51.62	-22	0	4	-18.90	-32.83
-14	0	1	93.41	78.27	-22	0	5	51.16	76.40
-14	0	2	-63.38	-41.46	-22	0	6	31.14	44.17
-14	0	3	-96.74	-82.43	-22	0	8	-43.37	-68.80
-14	0	4	-61.16	-53.37					
-14	0	5	124.54	116.30	0	1	1	-58.60	-101.54
-14	0	6	92.30	75.55	0	1	2	66.39	49.70
-14	0	8	-101.19	-104.85	0	1	3	197.60	221.30
-14	0	9	40.03	4.14	0	1	4	89.74	78.56
-14	0	10	43.37	31.65	0	1	5	-175.70	-179.23
-14	0	12	-57.82	-64.21	0	1	6	-200.94	-198.85
-14	0	14	41.14	56.76	0	1	7	36.92	33.72
-14	0	Б	44.48	53.36	0	1	8	148.23	146.94
-14	0	16	-52.26	-66.28	0	1	9	70.50	50.29
-14	0	17	-38.92	-59.90	0	1	10	-75.84	-68.98
-16	0	1	-18.90	- 0.52	0	1	12	58.38	55.93
-16	0	2	-65.61	-57.87	0	1	14	-91.85	-95.75
-16	0	3	-78.95	-74.67	0	1	15	-49.26	-55.89
-16	0	4	61.16	57.62	0	1	16	50.37	60.70
-16	0	7	-48.93	-52.66	0	1	17	87.63	102.11
-16	0	8	71.17	72.19	0	1	19	-47.59	-70.21
-16	0	9	52.26	56.59	0	1	20	-33.25	-33.80
-16	0	11	-86.74	-105.93	2	1	0	153.46	205.81
-16	0	12	-15.57	-19.18	4	1	0	-44.59	-19.83
-16	0	13	22.24	42.71	5	1	0	-12.01	- 9.66
-16	0	14	40.03	60.95	6	1	0	-151.01	-157.33
-18	0	1	-68.94	-65.92	8	1	0	50.37	27.43
-18	0	2	61.16	33.62	9	1	0	19.46	7.70
-18	0	3	63.38	64.82	10	1	0	141.78	121.30
-18	0	4	56.71	42.21	12	1	0	-55.60	-28.81
-18	0	5	-92.30	-94.25	14	1	0	-136.78	-97.07
-18	0	6	-65.61	-56.92	16	1	0	43.59	27.34
-18	0	8	75.62	85.29	18	1	0	94.30	79.79
-18	0	9	-36.70	- 8.55	20	1	0	-46.48	-24.61
-18	0	10	-35.58	-28.11	22	1	0	-57.38	-66.61
-18	0	12	46.70	56.97	1	1	1	-73.61	-68.98
-18	0	13	- 7.78	-11.11	1	1	2	78.17	56.13
-18	0	14	-25.58	-48.79	1	1	3	48.71	4.50
-20	0	1	-15.57	- 0.55	1	1	4	39.48	28.78
-20	0	2	51.15	52.42	1	1	5	-62.72	-57.64
-20	0	3	53.38	51.17	1	1	6	39.36	15.19

H	K	L	F OBS	F CALC.	H	K	L	F OBS	F CALC.
1	1	7	-18.24	-1.61	4	1	12	-66.39	-58.82
1	1	8	34.25	30.70	4	1	14	87.29	85.17
1	1	9	-40.81	-33.09	4	1	15	62.38	60.86
1	1	10	24.80	3.02	4	1	16	-53.49	-60.44
1	1	12	50.15	30.02	4	1	17	-85.40	-96.30
1	1	13	-27.69	-16.81	4	1	19	50.60	71.83
2	1	1	172.69	204.64	5	1	1	51.93	56.31
2	1	2	-204.61	-275.89	5	1	2	-51.49	-45.66
2	1	3	-90.29	-78.82	5	1	3	-24.80	-1.41
2	1	4	-66.16	-38.78	5	1	4	-34.92	-27.45
2	1	5	153.46	146.59	5	1	5	60.38	51.92
2	1	6	-124.77	-117.22	5	1	6	-35.47	-14.93
2	1	7	32.03	2.16	5	1	7	18.79	3.95
2	1	8	40.81	31.86	5	1	8	-34.81	-30.74
2	1	9	205.16	181.14	5	1	9	41.59	32.05
2	1	10	-89.52	-65.36	5	1	10	-24.80	-4.26
2	1	11	-115.09	-106.29	5	1	12	-35.70	-30.22
2	1	12	-127.44	-116.16	5	1	13	28.91	16.92
2	1	13	118.87	108.79	6	1	1	-147.23	-148.52
2	1	14	54.60	54.07	6	1	2	186.15	204.32
2	1	15	30.14	13.95	6	1	3	72.72	69.65
2	1	16	-72.39	-73.27	6	1	4	49.93	25.73
2	1	17	43.81	41.88	6	1	5	-128.77	-122.56
2	1	20	-57.05	-89.08	6	1	6	112.87	93.43
2	1	22	26.35	55.15	6	1	7	21.68	5.45
2	1	23	34.25	61.86	6	1	8	-39.59	-25.47
3	1	1	28.69	14.82	6	1	9	-176.59	-160.14
3	1	2	-57.38	-54.45	6	1	10	76.73	52.50
3	1	3	44.26	34.03	6	1	11	104.42	97.27
3	1	4	12.01	0.54	6	1	12	117.20	103.41
3	1	5	36.81	21.19	6	1	13	-101.86	-98.19
3	1	6	-48.71	-48.62	6	1	14	-49.48	-53.54
3	1	7	15.46	12.22	6	1	15	-33.36	-13.48
3	1	8	18.57	3.86	6	1	16	69.28	70.22
3	1	9	43.15	33.73	6	1	17	-37.25	-36.76
3	1	10	-38.59	-28.07	6	1	20	49.60	84.62
3	1	13	62.83	27.30	6	1	22	-16.90	-52.31
4	1	1	102.53	107.77	7	1	1	-18.35	-5.62
4	1	2	-49.37	-42.39	7	1	2	34.03	36.10
4	1	3	-183.70	-174.72	7	1	3	-24.69	-19.96
4	1	4	-96.52	-86.35	7	1	5	-26.47	-13.39
4	1	5	170.69	166.27	7	1	6	43.26	35.83
4	1	6	183.04	172.98	7	1	9	-32.58	-26.63
4	1	7	-31/14	-17.86	7	1	10	39.14	21.27
4	1	8	-152.57	-146.47	8	1	1	-91.85	-91.68
4	1	9	-64.16	-42.84	8	1	2	41.81	30.94
4	1	10	66.94	58.67	8	1	3	134.89	122.18

H	K	L	F OBS	F CALC.	H	K	L	F OBS	F CALC.
8	1	4	87.51	80.19	12	1	10	43.26	37.93
8	1	5	-152.34	-135.01	12	1	11	48.82	30.24
8	1	6	-157.35	-134.51	12	1	12	-57.94	-53.26
8	1	7	23.91	5.43	12	1	14	51.82	56.72
8	1	8	141.34	131.13	12	1	15	58.60	59.43
8	1	9	50.26	32.64	12	1	16	-44.15	-49.88
8	1	10	-51.15	-47.11	12	1	17	-59.27	-74.95
8	1	12	66.16	57.53	12	1	19	43.81	65.76
8	1	14	-70.17	-70.87	13	1	1	35.81	32.12
8	1	15	-66.94	-61.84	13	1	2	-44.04	-24.25
8	1	16	58.38	56.43	13	1	3	-28.02	-1.78
8	1	17	73.17	86.37	14	1	1	-111.09	-77.19
8	1	19	-54.04	-70.14	14	1	2	137.44	106.55
9	1	1	-47.15	-42.51	14	1	3	81.73	53.64
9	1	2	44.26	33.61	14	1	5	-87.51	-74.09
9	1	3	27.02	1.07	14	1	6	56.71	47.91
9	1	4	26.24	22.37	14	1	8	-30.80	-16.25
9	1	5	-46.93	-41.67	14	1	9	-110.31	-104.05
9	1	6	31.36	11.95	14	1	11	74.84	73.53
9	1	8	32.14	27.03	14	1	12	70.06	73.45
9	1	9	-41.70	-27.58	14	1	13	-57.82	-66.80
9	1	12	38.81	27.62	14	1	14	-43.48	-48.49
10	1	1	132.66	106.20	14	1	16	43.81	55.73
10	1	2	-162.02	-146.48	16	1	1	-76.62	-64.21
10	1	3	-76.73	-60.61	16	1	2	30.91	12.65
10	1	4	-36.92	-12.71	16	1	3	82.73	63.88
10	1	5	11.20	95.58	16	1	4	76.95	61.41
10	1	6	-83.18	-67.99	16	1	5	-90.29	-82.45
10	1	8	33.47	20.14	16	1	6	-85.51	-80.34
10	1	9	141.89	130.99	16	1	7	-30.80	-4.77
10	1	10	-50.48	-36.70	16	1	8	99.64	93.30
10	1	11	-90.18	-85.29	16	1	10	-42.92	-31.70
10	1	12	-95.19	-89.03	16	1	11	-40.03	-29.99
10	1	13	80.06	82.67	16	1	12	44.04	47.53
10	1	14	37.81	51.45	16	1	14	-36.92	-44.78
10	1	16	-54.82	-63.71	16	1	15	-46.70	-54.91
11	1	2	-35.25	-23.64	16	1	16	31.36	42.09
11	1	6	-27.02	-24.83	18	1	1	68.83	57.23
12	1	1	98.86	76.71	18	1	2	-80.84	-78.97
12	1	2	-50.82	-21.07	18	1	3	-61.49	-48.06
12	1	3	-113.76	-86.70	18	1	5	60.05	58.27
12	1	4	-88.74	-70.81	18	1	6	-35.58	-33.28
12	1	5	124.10	105.94	18	1	7	-28.24	-24.24
12	1	6	113.98	102.92	18	1	8	27.69	13.20
12	1	7	28.91	1.61	18	1	9	75.28	82.16
12	1	8	-113.42	-111.64	18	1	11	-53.26	-63.11
12	1	9	-30.02	-24.22	18	1	12	-53.82	-59.49

H	K	L	F OBS	F CALC.	H	K	L	FOBS	FCALC.
18	1	13	44.59	52.80	2	1	-23	36.14	59.69
18	1	14	33.03	45.07	3	1	-1	58.05	54.40
20	1	1	53.60	53.76	3	1	-2	-47.82	-45.67
20	1	3	-61.49	-48.94	3	1	-3	-30.14	-9.40
20	1	4	-58.60	-52.82	3	1	-4	-30.80	-20.33
20	1	5	64.38	63.86	3	1	-5	41.37	49.53
20	1	6	59.94	64.52	3	1	-6	-26.91	-10.95
20	1	7	23.24	5.58	3	1	-7	-15.46	-2.99
20	1	8	-71.95	-77.40	3	1	-8	-27.80	-25.07
20	1	10	26.35	27.75	3	1	-9	37.14	29.17
20	1	11	25.80	28.18	4	1	-1	-83.96	-82.68
22	1	1	-36.14	-43.30	4	1	-2	42.37	28.04
22	1	2	48.71	59.65	4	1	-3	172.92	204.75
22	1	3	43.37	43.14	4	1	-4	58.82	53.78
22	1	5	-32.92	-46.80	4	1	-5	-144.56	-152.76
22	1	6	16.24	22.89	4	1	-6	-169.25	-187.17
1	1	-1	-59.38	-24.59	4	1	-7	59.27	45.17
1	1	-2	93.41	65.77	4	1	-8	125.21	127.57
1	1	-3	-65.83	-43.96	4	1	-9	64.16	49.90
1	1	-4	29.69	5.17	4	1	-10	-73.84	-73.45
1	1	-5	-43.15	-26.15	4	1	-12	46.93	49.57
1	1	-6	50.71	55.52	4	1	-14	-94.74	-99.11
1	1	-7	-34.81	-17.52	4	1	-15	-53.04	-47.91
1	1	-8	-16.12	-0.96	4	1	-16	53.60	57.26
1	1	-9	-47.82	-37.30	4	1	-17	87.18	101.86
1	1	-10	41.81	32.22	4	1	-19	-53.26	-65.59
1	1	-13	-27.69	-29.72	4	1	-20	-32.14	-33.30
2	1	-1	167.58	197.27	4	1	-21	23.24	42.77
2	1	-2	-204.61	-278.02	5	1	-1	41.59	18.60
2	1	-3	-84.73	-73.51	5	1	-2	-58.05	-54.15
2	1	-4	-51.82	-34.45	5	1	-3	44.92	39.13
2	1	-5	134.11	142.22	5	1	-4	-24.13	-6.19
2	1	-6	-112.53	-120.99	5	1	-5	40.81	23.58
2	1	-7	24.91	3.60	5	1	-6	-54.27	-50.82
2	1	-8	43.26	37.06	5	1	-7	34.69	18.16
2	1	-9	176.59	179.87	5	1	-8	-31.14	-0.35
2	1	-10	-89.40	-68.83	5	1	-9	45.70	35.04
2	1	-11	-109.20	-107.92	5	1	-10	-41.70	-31.78
2	1	-12	-122.43	-107.00	5	1	-13	29.02	29.05
2	1	-13	117.20	109.98	5	1	-1	-149.68	-131.57
2	1	-14	59.60	52.37	6	1	-2	211.50	209.45
2	1	-15	30.14	10.91	6	1	-3	63.05	56.94
2	1	-16	-70.17	-71.20	6	1	-4	39.70	15.23
2	1	-17	43.81	43.76	6	1	-5	-115.54	-111.64
2	1	-20	-66.94	-88.78	6	1	-6	108.53	103.06
2	1	-22	39.36	56.63	6	1	-7	24.91	1.53

H	K	L	FOBS	FCALC.	H	K	L	FOBS	F CALC.
6	1	-8	-50.37	-39.15	10	1	-3	-62.05	-44.14
6	1	-9	-165.69	-156.84	10	1	-4	31.02	0.80
6	1	-10	74.50	62.18	10	1	-5	96.86	81.29
6	1	-11	107.98	101.65	10	1	-6	-95.97	-81.24
6	1	-12	98.52	92.00	10	1	-8	59.27	38.97
6	1	-13	-99.75	-101.66	10	1	-9	124.10	126.61
6	1	-14	-47.93	-48.74	10	1	-10	-59.71	-50.76
6	1	-16	59.27	64.50	10	1	-11	-94.96	-91.35
6	1	-17	-30.47	-42.19	10	1	-12	-80.95	-72.55
6	1	-20	58.27	83.83	10	1	-13	81.84	88.02
6	1	-22	-29.47	-56.55	10	1	-14	39.92	43.96
7	1	-1	-34.92	-34.10	10	1	-16	-46.37	-55.22
7	1	-2	34.03	29.46	10	1	-20	-45.70	-75.62
7	1	-3	17.46	12.58	11	1	-2	-24.80	-18.68
7	1	-5	-34.81	-35.41	11	1	-3	-35.70	-13.57
7	1	-6	26.35	5.39	12	1	-1	-67.94	-43.75
7	1	-9	-25.02	-22.45	12	1	-2	26.35	5.84
8	1	-1	67.83	58.26	12	1	-3	183.81	131.37
8	1	-2	-38.59	-13.23	12	1	-4	69.50	19.37
8	1	-3	-194.27	-164.86	12	1	-5	-100.08	-88.28
8	1	-4	-66.50	-32.28	12	1	-6	-144.56	-123.29
8	1	-5	131.88	116.32	12	1	-7	61.38	47.07
8	1	-6	183.92	155.04	12	1	-8	100.30	78.31
8	1	-7	-61.16	-48.73	12	1	-9	42.59	33.32
8	1	-8	-117.54	-101.12	12	1	-10	-68.50	-65.14
8	1	-9	-56.82	-42.86	12	1	-11	37.70	10.26
8	1	-10	75.84	71.21	12	1	-12	37.70	36.63
8	1	-11	-28.47	-6.15	12	1	-14	-76.28	-86.31
8	1	-12	-48.15	-42.45	12	1	-15	-28.58	-31.46
8	1	-14	88.18	95.05	12	1	-16	27.02	45.42
8	1	-15	43.70	39.14	12	1	-17	68.05	85.79
8	1	-16	-48.26	-51.57	12	1	-19	-24.02	-52.34
8	1	-17	-80.62	-95.78	13	1	-1	27.80	7.99
8	1	-19	40.25	59.18	13	1	-2	-39.48	-30.03
8	1	-20	22.57	30.61	13	1	-3	44.59	23.36
8	1	-21	-24.13	-43.66	13	1	-6	-41.70	-32.14
9	1	-1	-38.03	-12.81	14	1	-1	-72.50	-54.08
9	1	-2	54.71	40.50	14	1	-2	129.33	113.72
9	1	-3	-44.15	-30.63	14	1	-3	48.15	35.32
9	1	-4	26.24	4.65	14	1	-5	-67.16	-58.32
9	1	-5	-41.70	-18.06	14	1	-6	72.28	63.22
9	1	-6	53.38	41.28	14	1	-8	-53.49	-37.65
9	1	-7	-25.02	-15.58	14	1	-9	-98.08	-99.35
9	1	-8	32.03	0.01	14	1	-10	53.49	39.44
9	1	-9	-38.59	-29.26	14	1	-11	74.84	80.36
9	1	-10	34.58	27.98	14	1	-12	56.04	54.07
10	1	-1	126.32	84.94	14	1	-13	-59.05	-73.68
10	1	-2	-193.27	-152.98	14	1	-14	-33.69	-38.90

H	K	L	F OBS	F CALC.	H	K	L	FOBS	F CALC.
14	1	-16	37.03	45.56	0	2	9	-92.18	-90.27
16	1	- 1	43.48	35.57	0	2	11	177.70	165.20
16	1	- 3	-129.44	-105.41	0	2	14	-107.53	-99.37
16	1	- 4	-50.48	-12.37	2	2	0	-26.47	- 1.52
16	1	- 5	73.84	69.07	3	2	0	-116.87	-104.17
16	1	- 6	107.98	96.98	4	2	0	253.54	274.91
16	1	- 7	-54.60	-43.16	5	2	0	87.07	78.91
16	1	- 8	-71.39	-61.51	7	2	0	85.74	81.86
16	1	- 9	-29.91	-23.87	8	2	0	-205.61	-205.62
16	1	-10	54.71	57.72	9	2	0	-66.61	- 53.32
16	1	-11	-28.02	-11.63	11	2	0	-93.85	-61.21
16	1	-12	-42.48	-32.53	12	2	0	183.37	152.56
16	1	-14	59.49	75.61	16	2	0	-145.45	-114.80
16	1	-15	25.46	25.49	20	2	0	81.84	87.87
16	1	-16	-21.68	-39.87	1	2	1	44.04	79.93
18	1	- 1	44.59	33.49	1	2	3	79.95	34.56
18	1	- 2	-88.96	-86.46	1	2	4	-93.63	-95.61
18	1	- 3	-36.92	-28.85	1	2	5	58.71	49.13
18	1	- 5	36.14	41.98	1	2	6	25.35	11.22
18	1	- 6	-50.26	-49.76	1	2	7	60.83	52.27
18	1	- 8	40.70	35.65	1	2	8	-87.07	-78.94
18	1	- 9	63.27	77.58	1	2	11	65.16	61.91
18	1	-10	-25.35	-30.22	2	2	1	-67.05	-83.53
18	1	-11	-56.71	-70.07	2	2	2	45.93	32.99
18	1	-12	-34.58	-38.73	2	2	3	163.35	181.69
18	1	-13	40.03	60.88	2	2	4	77.28	68.35
18	1	-14	23.24	33.89	2	2	5	-154.90	-154.03
20	1	- 1	-37.81	-30.98	2	2	6	-170.25	-173.06
20	1	- 3	85.85	85.20	2	2	8	143.45	135.23
20	1	- 4	33.25	8.74	2	2	9	66.16	44.57
20	1	- 5	-44.92	-55.97	2	2	10	-75.28	-56.25
20	1	- 6	-71.17	-76.01	2	2	14	-93.52	-82.88
20	1	- 7	37.03	38.51	3	2	1	39.81	7.04
20	1	- 8	47.15	49.57	3	2	3	112.09	112.97
20	1	-10	-32.58	-50.23	3	2	4	-65.61	-48.76
20	1	-11	16.24	11.29	3	2	5	-30.47	- 8.76
22	1	- 1	-28.47	-19.61	3	2	6	-60.38	-57.56
22	1	- 2	47.26	67.20	3	2	7	84.96	73.21
22	1	- 3	19.46	23.61	3	2	8	-41.48	-13.37
22	1	- 5	-21.68	-30.56	3	2	10	-51.15	-52.54
22	1	- 6	23.91	40.03	3	2	11	66.39	47.50
					4	2	1	43748	37.37
0	2	2	106.20	109.16	4	2	2	-91.85	-96.39
0	2	3	182.37	195.74	4	2	3	-178.14	-175.45
0	2	4	-95.63	-82.43	4	2	4	72.39	71.57
0	2	7	95.30	86.70	4	2	7	- 91.18	- 82.84
0	2	8	-129.77	-117.54	4	2	8	131.10	105.07

H	K	L	FOBS	FCALC.	H	K	L	FOBS	FCALC.
4	2	9	83.29	86.44	12	2	9	71.72	67.89
4	2	11	180.37	156.27	12	2	11	-92.18	-111.62
4	2	14	102.19	97.83	14	2	3	-88.85	-94.22
5	2	1	-43.03	-55.08	14	2	5	78.40	65.00
5	2	3	-37.36	-21.91	14	2	6	104.53	107.09
5	2	4	68.39	74.70	1	2	-1	39.81	1.38
5	2	5	-28.02	-33.23	1	2	-3	104.53	112.08
5	2	7	-52.71	-42.01	1	2	-4	-75.28	-46.55
5	2	8	58.16	65.11	1	2	-5	-39.81	-15.87
6	2	1	62.61	63.34	1	2	-6	-52.71	-51.94
6	2	2	-36.92	-12.42	1	2	-7	77.51	70.69
6	2	3	-142.22	-152.42	1	2	-8	-40.03	-9.88
6	2	4	-52.82	-56.03	1	2	-11	45.93	45.45
6	2	5	115.31	120.84	2	2	-1	83.40	93.15
6	2	6	158.57	156.04	2	2	-2	-61.72	-47.04
6	2	7	-37.03	-22.86	2	2	-4	-81.51	-71.42
6	2	8	125.21	-116.43	2	2	-5	146.45	164.85
6	2	9	-61.27	-46.84	2	2	-8	-125.66	-139.76
6	2	10	58.60	56.28	2	2	-9	-36.92	-35.58
6	2	14	104.42	78.46	2	2	-12	-49.15	-59.21
7	2	1	-34.14	-6.05	2	2	-14	66.16	81.58
7	2	2	28.47	21.68	3	2	-1	89.07	83.37
7	2	3	-94.96	-93.37	3	2	-3	65.72	36.89
7	2	4	50.48	40.62	3	2	-4	-84.40	-96.43
7	2	6	68.39	52.41	3	2	-5	62.27	54.29
7	2	7	73.95	65.20	3	2	-6	27.02	5.98
8	2	1	-45.48	-35.11	3	2	-7	66.94	53.54
8	2	2	81.84	77.99	3	2	-8	-80.29	-81.55
8	2	3	154.79	136.87	3	2	-11	74.50	63.04
8	2	4	-54.04	-55.11	4	2	-1	32.47	26.38
8	2	7	75.50	71.50	4	2	-2	-95.97	-100.49
8	2	8	-89.85	-82.90	4	2	-3	-163.46	-166.07
8	2	9	-72.06	-77.58	4	2	-4	69.39	77.22
8	2	11	125.99	135.57	4	2	-7	-72.72	-78.44
8	2	14	-92.18	-89.48	4	2	-8	113.54	112.05
9	2	4	-49.15	-52.54	4	2	-9	73.50	86.30
9	2	8	-48.93	-48.27	4	2	-11	-159.13	-157.03
10	2	1	-58.60	-47.67	4	2	-14	94.96	92.70
10	2	3	142.89	120.23	5	2	-1	40.03	8.01
10	2	4	45.37	44.81	5	2	-3	-78.95	-85.34
10	2	5	-96.97	-88.83	5	2	-4	51.15	33.34
10	2	6	-126.77	-130.72	5	2	-7	-42.48	-57.39
10	2	8	80.62	94.56	6	2	-1	-93.96	-85.04
11	2	3	77.40	72.88	6	2	-2	67.94	45.25
12	2	2	-80.51	-63.62	6	2	-3	148.56	140.02
12	2	3	-141.45	-104.27	6	2	-4	66.50	62.66
12	2	8	66.94	60.97	6	2	-5	-145.12	-147.51

H	K	L	F OBS	F CALC.	H	K	L	F OBS	F CALC.
6	2	-6	-139.89	-133.01	14	2	-2	69.94	32.12
6	2	-7	36.03	19.23	14	2	-3	111.09	82.57
6	2	-8	132.33	127.70	14	2	-5	-106.08	-99.79
6	2	-10	-47.82	-45.16	14	2	-6	-88.18	-76.77
6	2	-14	-71.95	-75.25	14	2	-8	92.18	89.45
7	2	-1	-81.84	-69.11					
7	2	-3	-68.61	-29.48					
7	2	-4	81.84	80.71					
7	2	-5	-59.27	-48.11					
7	2	-6	-43.92	-3.96					
7	2	-7	-60.38	-46.21					
7	2	-8	77.51	73.24					
8	2	-2	102.30	84.39					
8	2	-3	159.68	121.88					
8	2	-4	-72.28	-64.33					
8	2	-7	70.95	64.14					
8	2	-8	-103.08	-95.05					
8	2	-9	-79.95	-77.24					
8	2	-11	136.55	137.01					
8	2	-14	-89.29	-80.17					
9	2	-3	75.84	58.52					
10	2	-1	99.64	73.03					
10	2	-2	-83.40	-38.90					
10	2	-3	-125.54	-106.62					
10	2	-4	-86.85	-51.12					
10	2	-5	159.13	122.46					
10	2	-6	118.98	101.41					
10	2	-7	-53.38	-17.19					
10	2	-8	-126.43	-108.46					
11	2	-1	77.84	54.08					
11	2	-3	57.71	20.70					
11	2	-4	-83.29	-63.21					
11	2	-5	75.06	38.62					
12	2	-2	-92.41	-71.05					
12	2	-3	-107.86	-86.55					
12	2	-4	94.85	52.34					
12	2	-8	70.72	76.39					
12	2	-9	81.84	67.24					
12	2	-11	-105.75	-113.73					
14	2	-1	-79.29	-62.14					

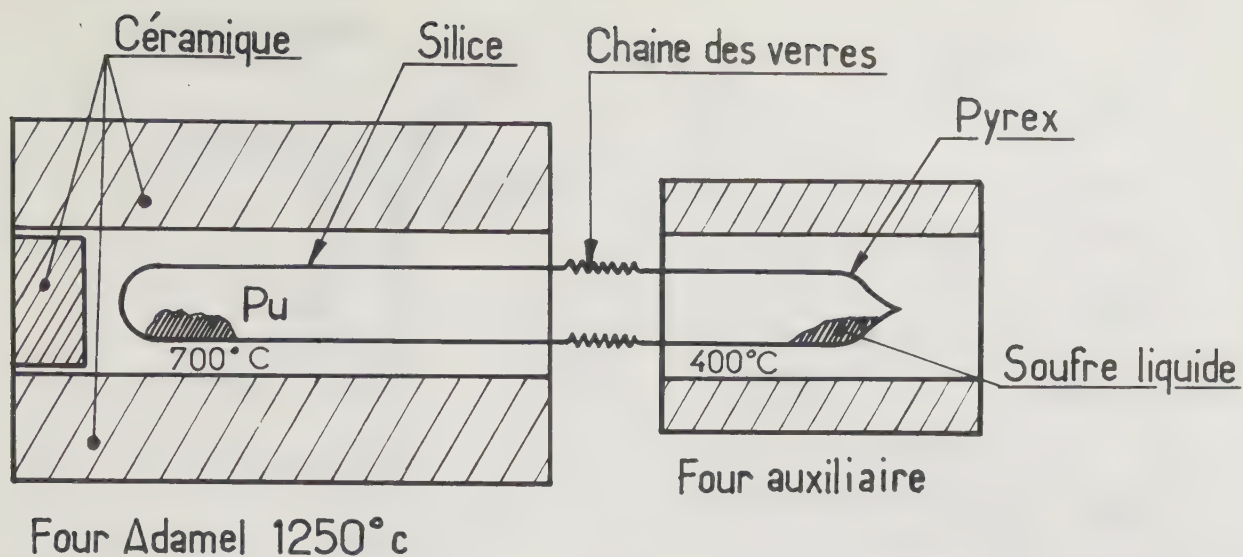


Figure 1 : Schéma de principe de l'installation de sulfuration.
Longueur de l'ampoule : 400 mm

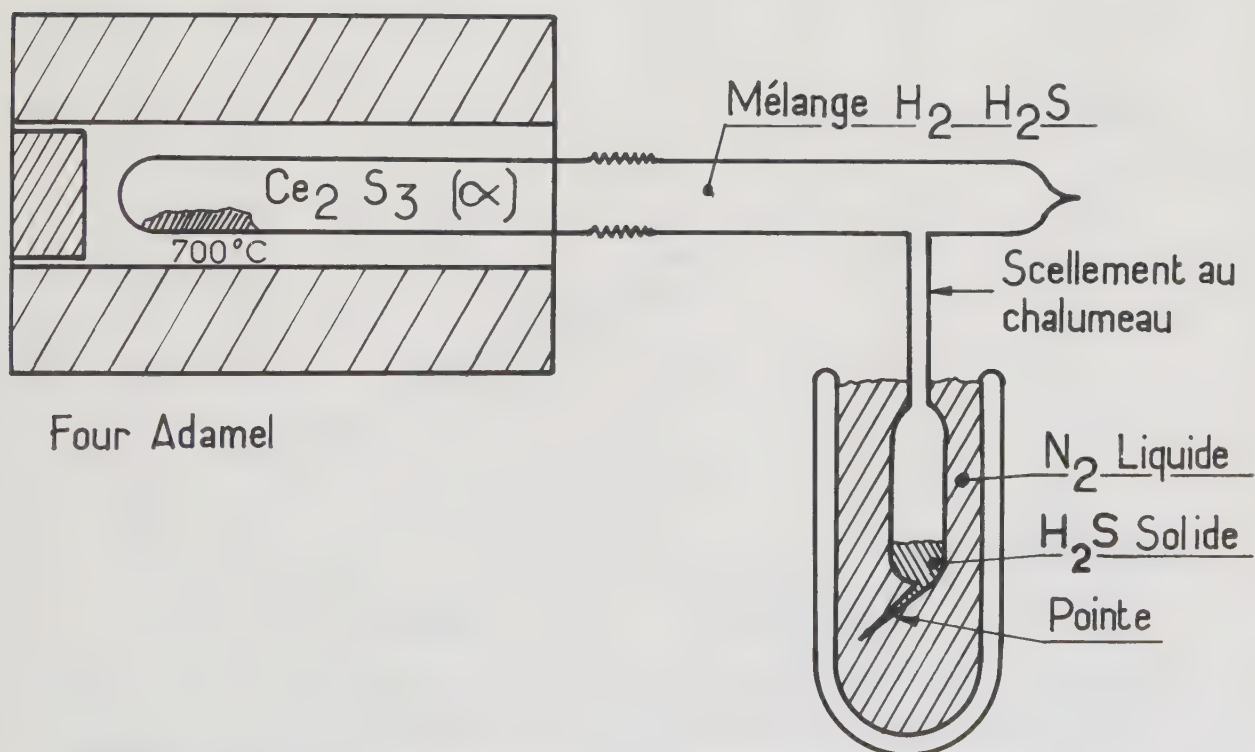


Figure 2 : Installation de réduction en enceinte fermée d'un sulfure par l'hydrogène, avec piégeage de l'hydrogène sulfuré formé

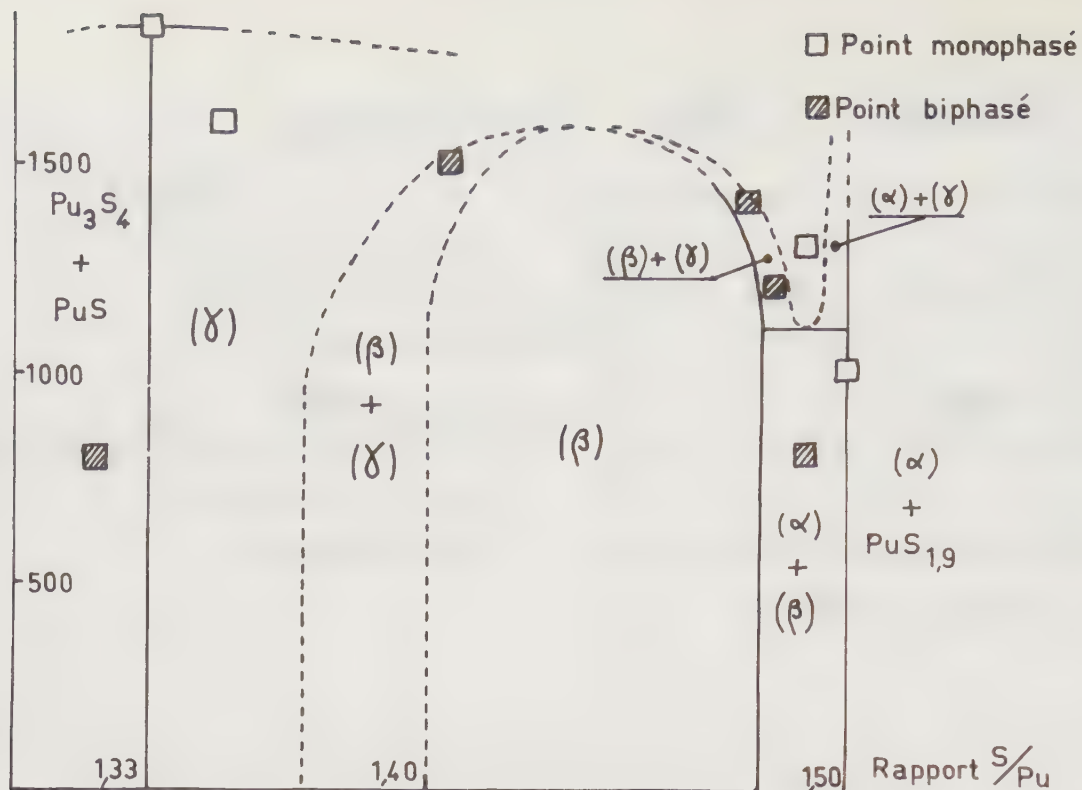


Figure 3 : Diagramme Soufre-Plutonium : domaine Pu_3S_4 - Pu_2S_3 . Les lignes en pointillé sont indiquées à titre qualitatif.

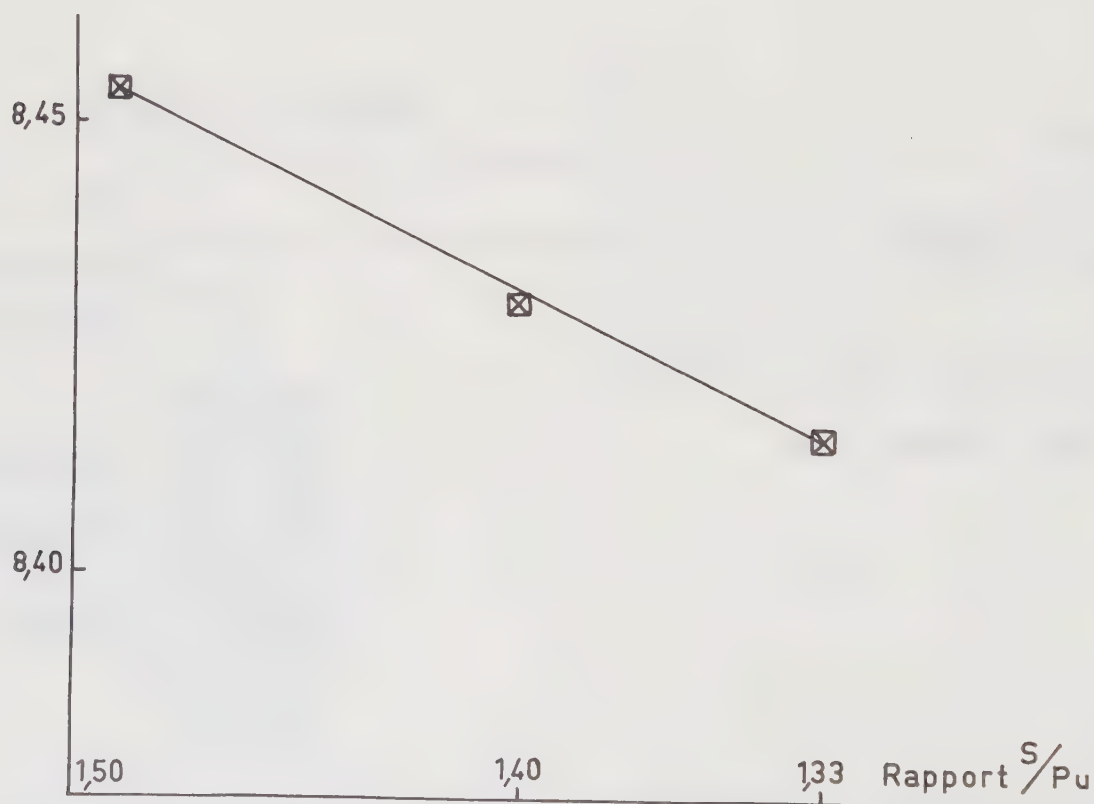


Figure 4 : Variation du paramètre réticulaire de la phase $\text{Pu}_2\text{S}_{3-x}(\gamma)$ en fonction de la composition ($0 < x < \frac{1}{3}$). Valeurs données en Angstroem

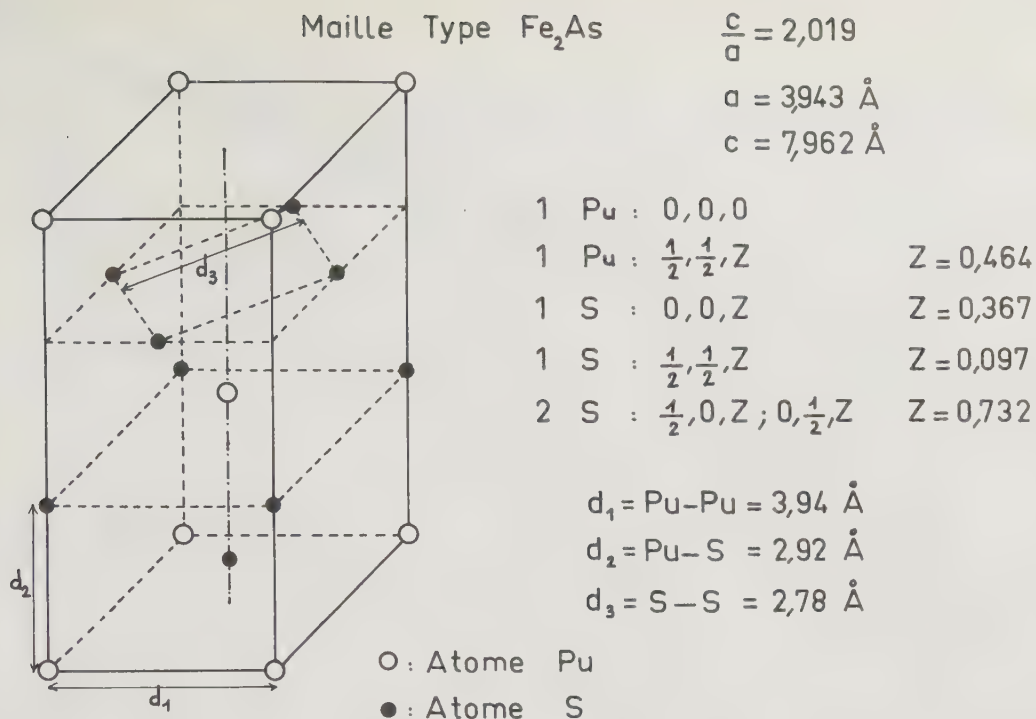


Figure 5 : Structure cristalline du composé $\text{PuS}_{1,9}$. Les lacunes de soufre dans le plan $z = 0,732$ n'ont pas été représentées

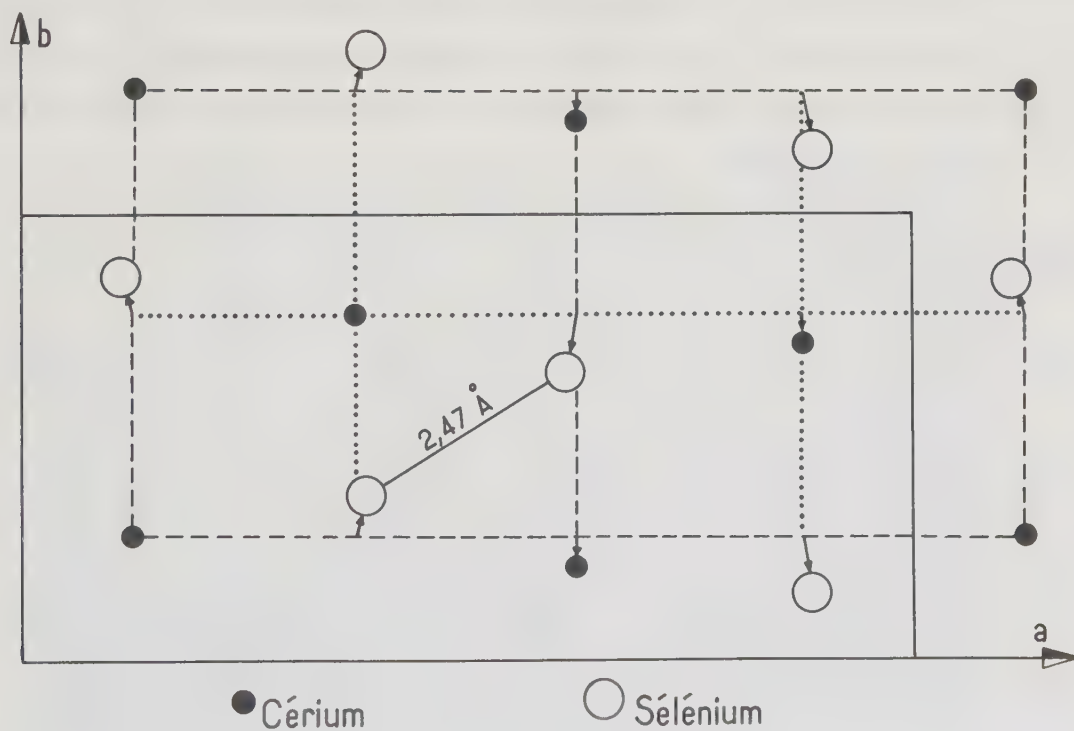


Figure 6 : Structure cristalline du composé CeSe_2 : Projection le long de l'axe c . La maille exacte (monoclinique) est représentée en trait plein. La pseudo-maille type Fe_2As et ses axes de symétrie sont indiqués respectivement en tirats et en pointillés. Les déplacements des atomes par rapport à cette pseudo maille sont représentés par des flèches.

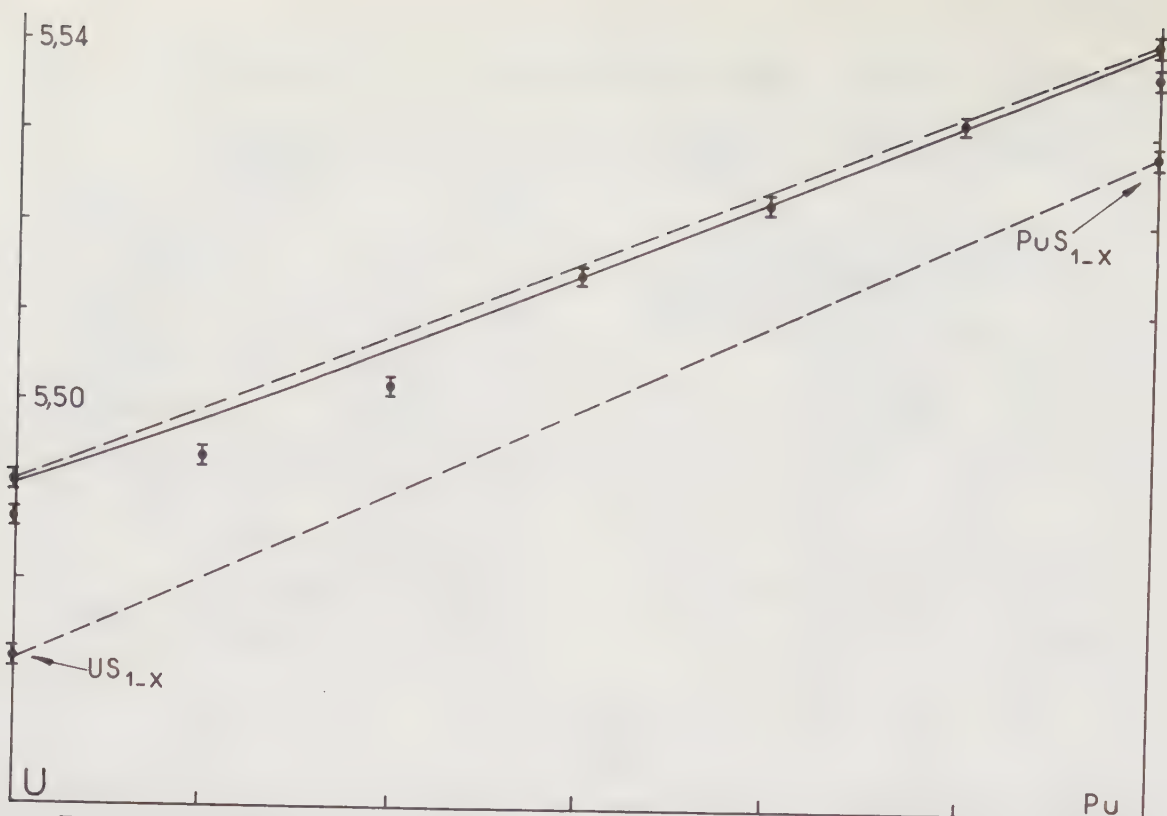


Figure 7 : Variation du paramètre réticulaire a de la phase $(U,Pu)S$ en fonction du rapport $\frac{U}{Pu}$. Les droites tracées en pointillés joignent les valeurs limites correspondant aux domaines d'homogénéité des phases US et PuS . Valeurs données en Angstroem.

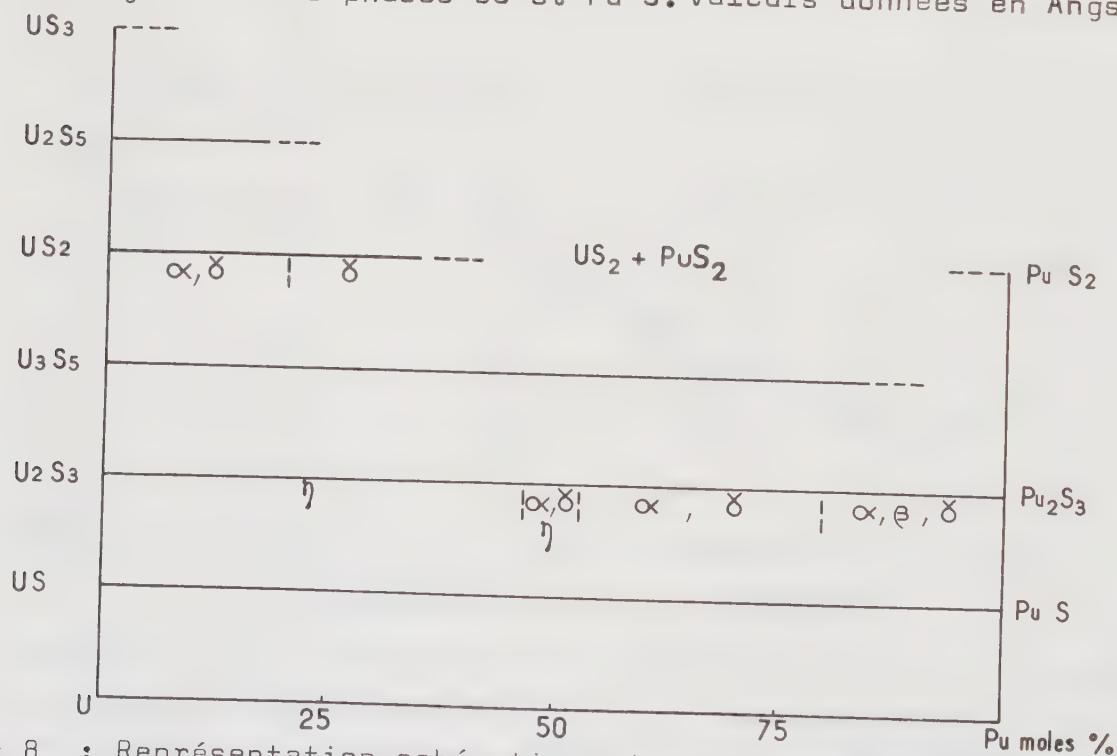


Figure 8 : Représentation schématique du diagramme pseudo binaire $U,Pu-S$. Les domaines d'existence des diverses phases sont représentés par des traits horizontaux. Pour une même formule chimique, l'existence de plusieurs espèces cristallographiques ne correspond pas à des domaines biphasés, mais à des changements de phases fonction de la température.

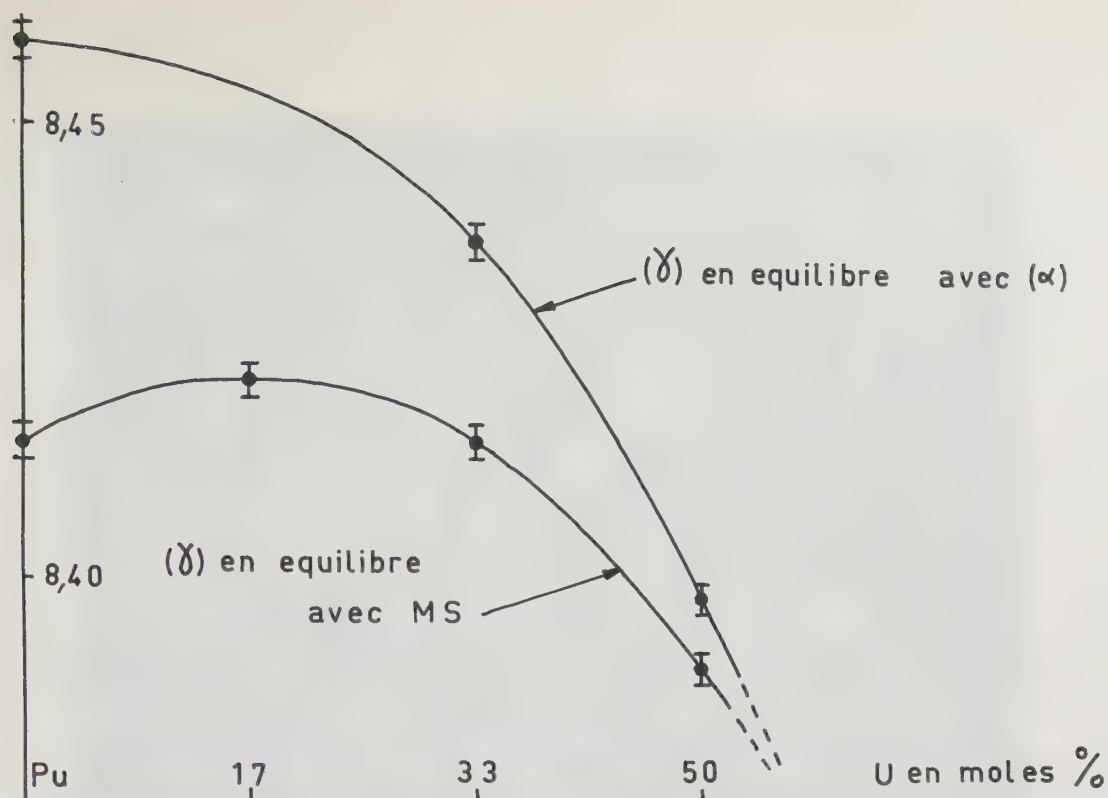


Figure 9 : Variation du paramètre réticulaire de la phase $(U,Pu)_2S_{3-x}$ (γ) en fonction du rapport $\frac{U}{Pu}$. Les deux courbes représentent les limites du domaine d'homogénéité en fonction de la teneur en soufre de cette phase.

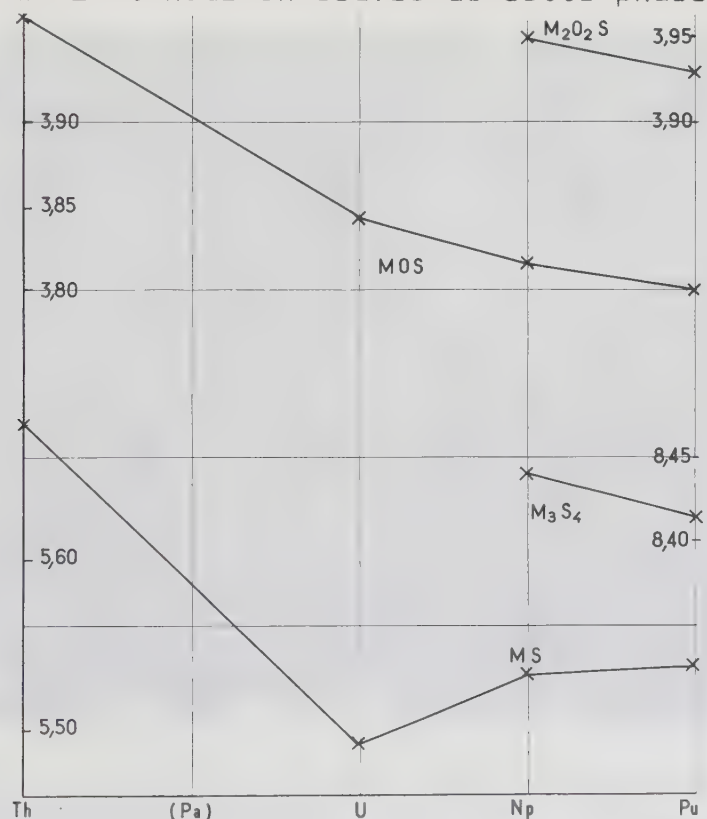


Figure 10 : Evolution du paramètre des sulfures MS et M_3S_4 et des oxysulfures MOS et M_2O_2S . Pour ces deux derniers composés, on a simplement indiqué la valeur du paramètre a .

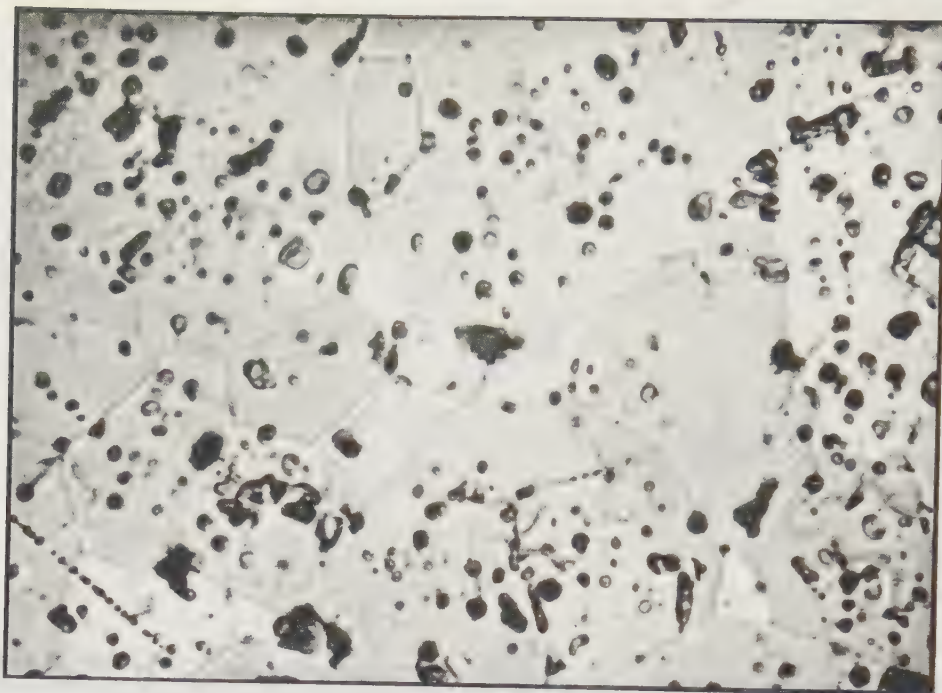
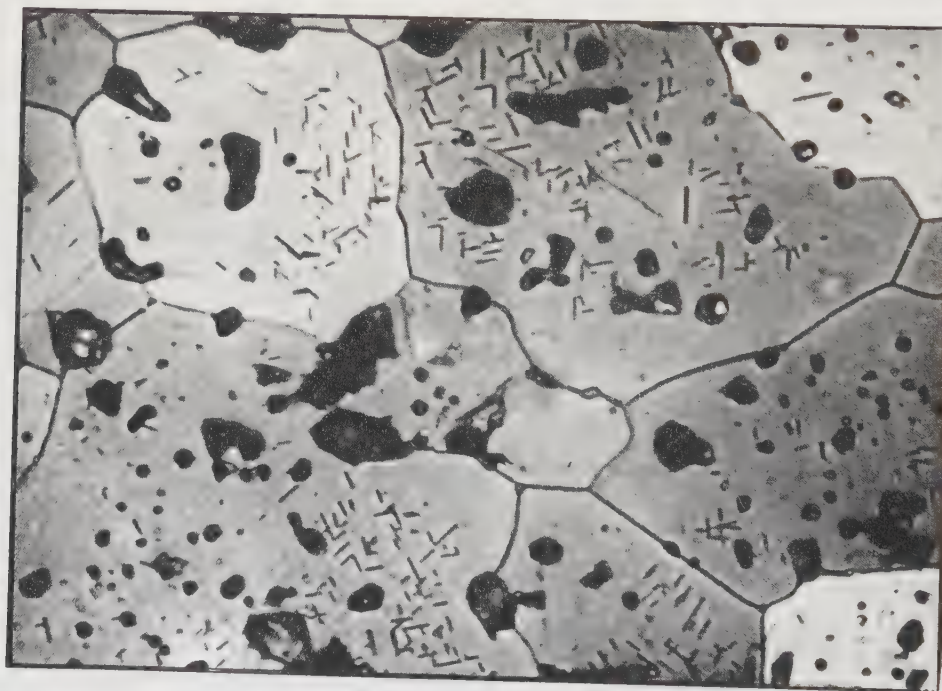


Figure 11a: Structure micrographique d'un échantillon de monosulfure d'uranium monophasé



11b: Echantillon analogue à la figure 11 a, mais avec présence de UOS

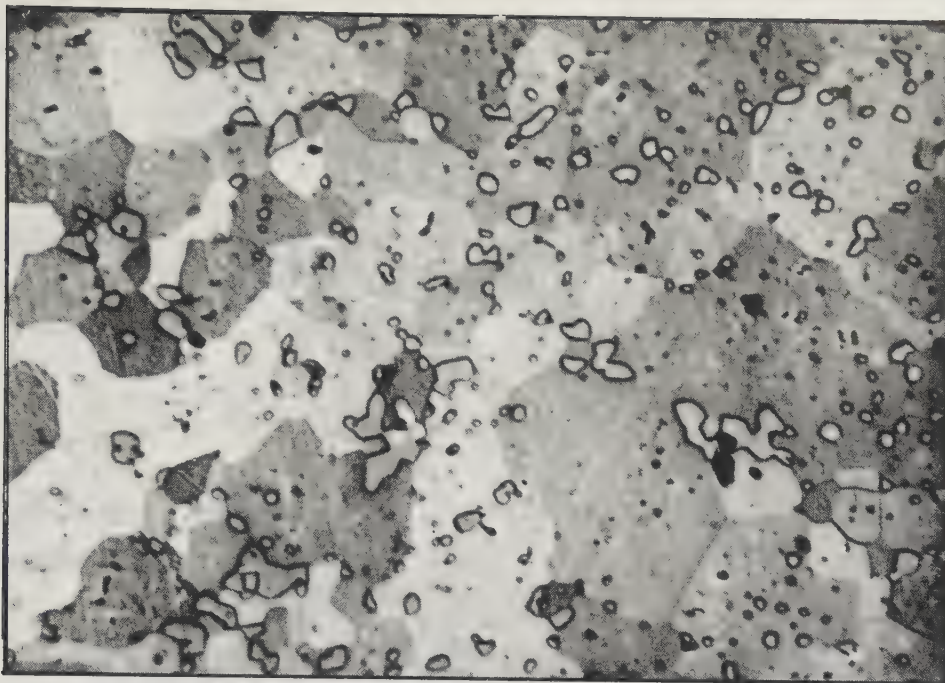
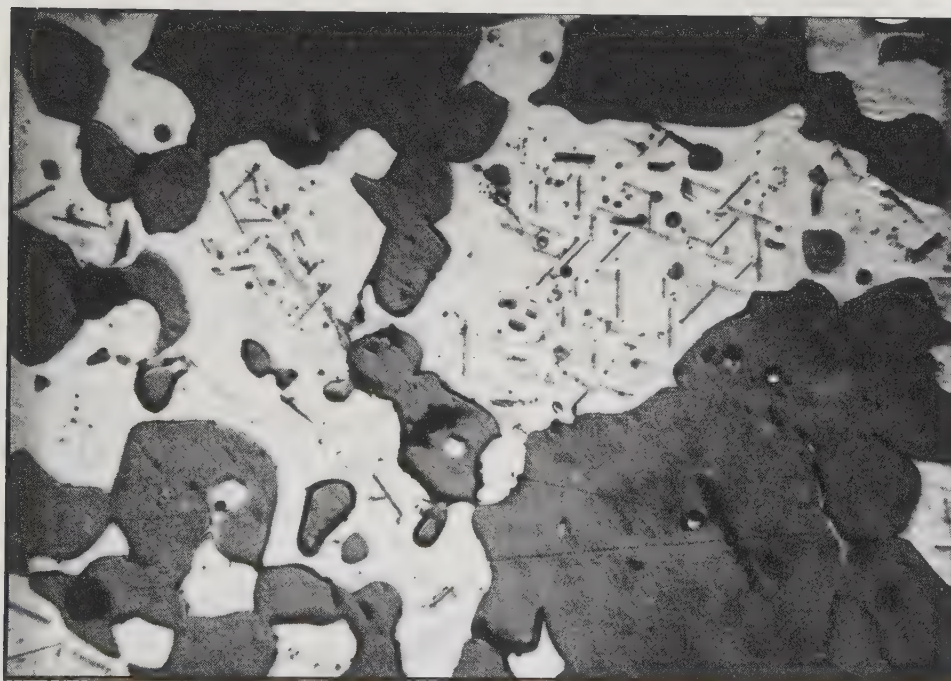


Figure 12a: Structure micrographique d'un échantillon biphasé US + 10 % UO_2 .



12b: Echantillon biphasé avec 50 % de UO_2

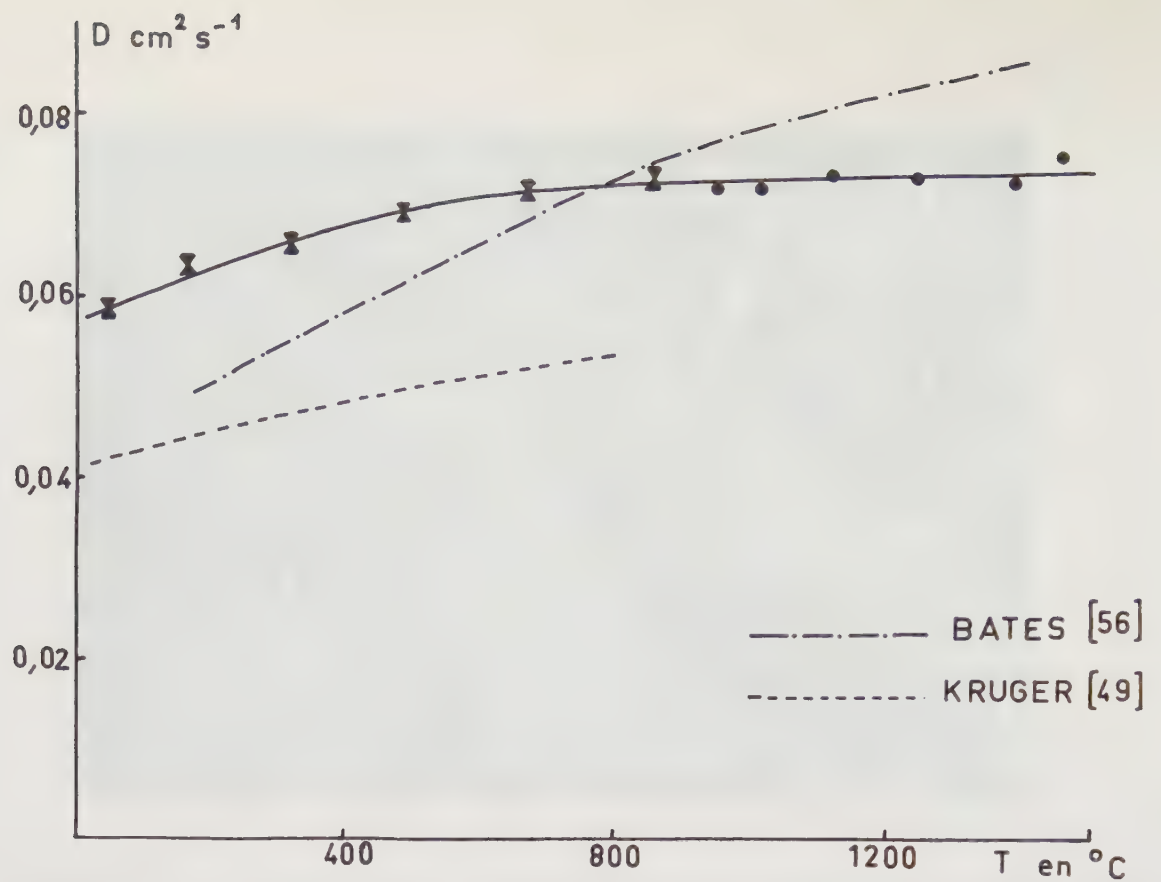


Figure 13 : Variation de la diffusivité thermique de US en fonction de la température. Les références de la littérature sont indiquées en tirets

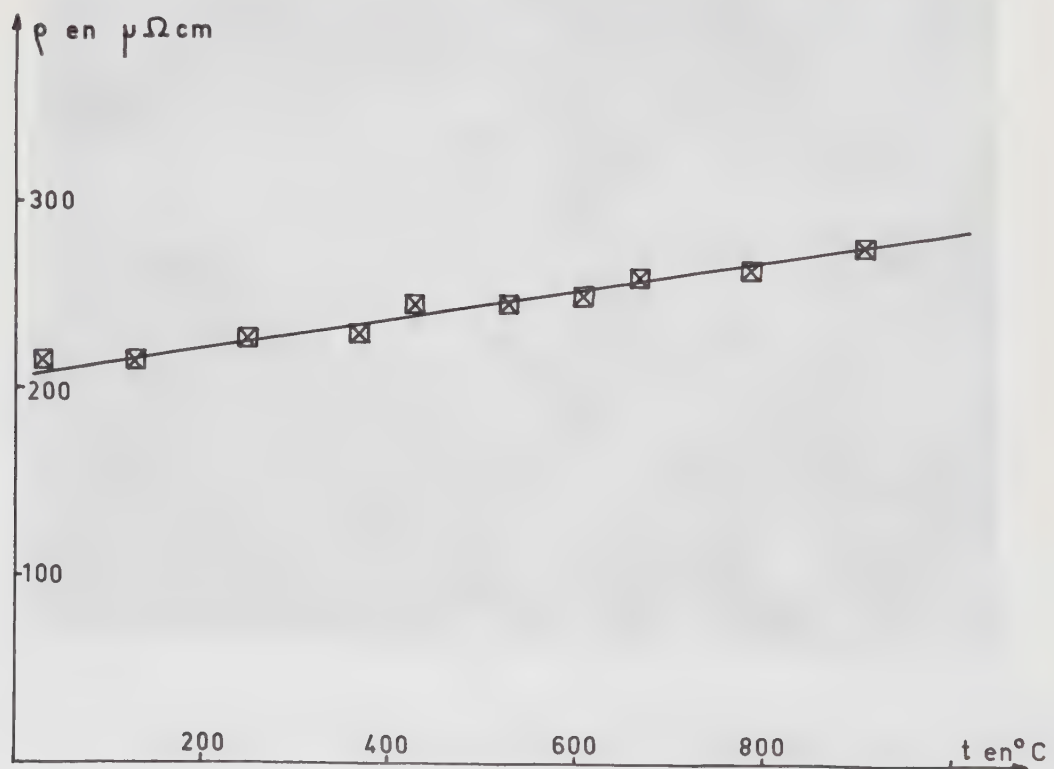


Figure 14 : Variation de la résistivité électrique de US en fonction de la température

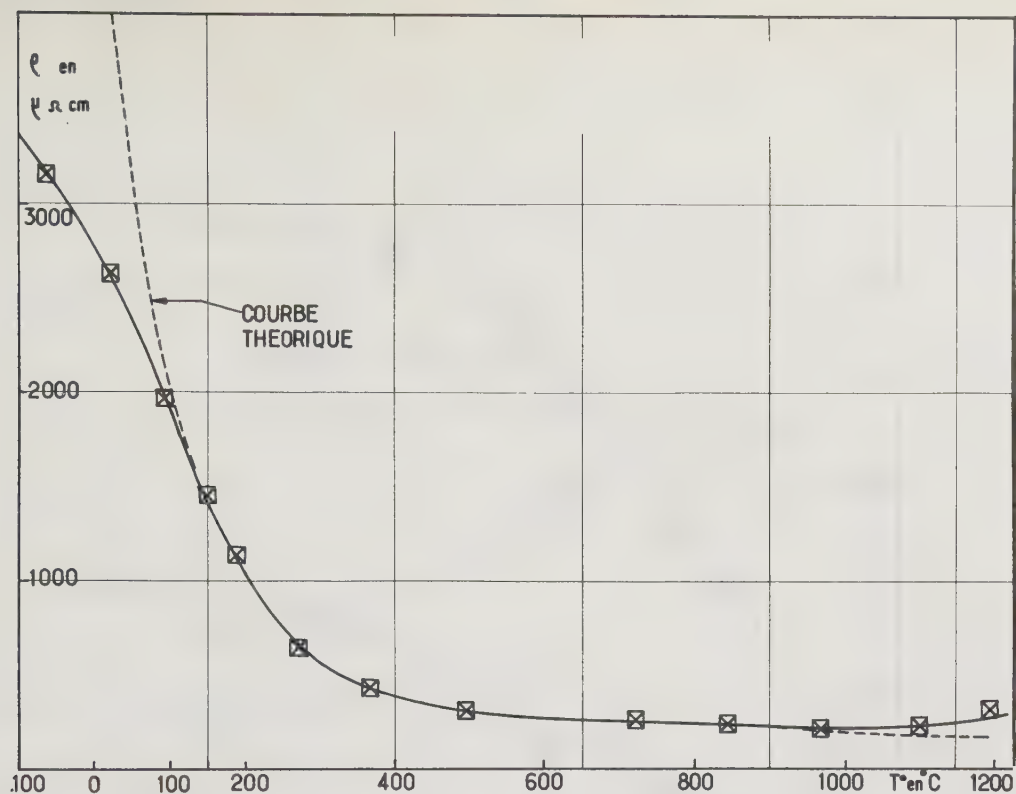


Figure 15 : Variation de la résistivité électrique de Pu 5 à haute température. La courbe en tiret représente la fonction $\rho = \rho_0 e^{-\frac{W}{KT}}$ avec $W = 0,21 \text{ eV}$

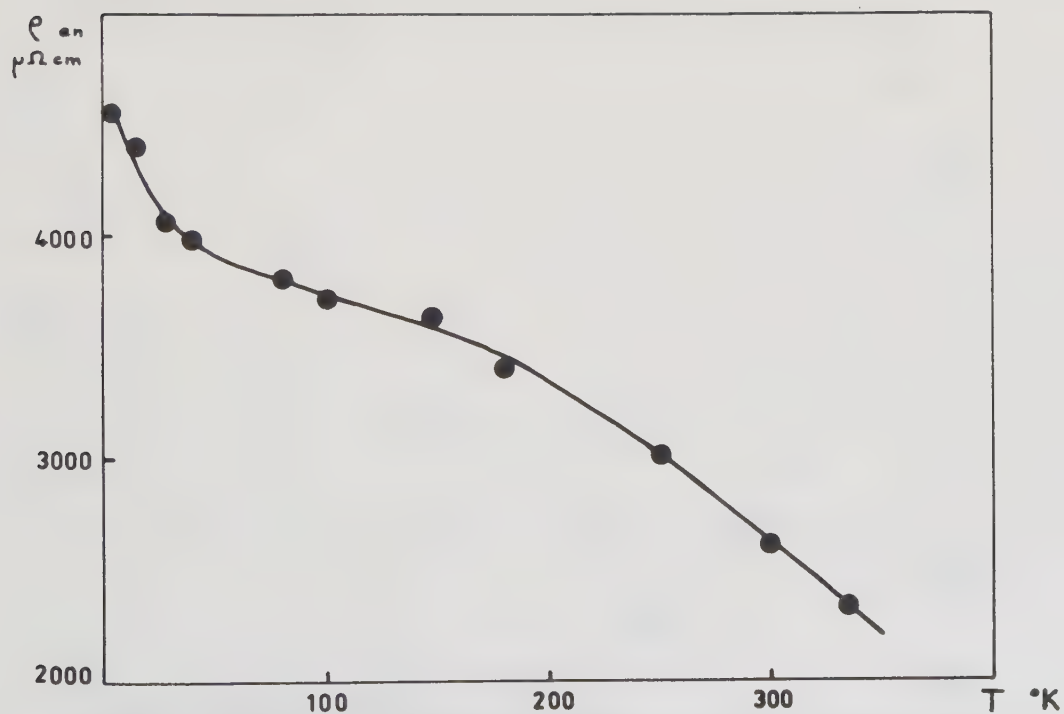


Figure 16 : Résistivité électrique de Pu 5 à basse température

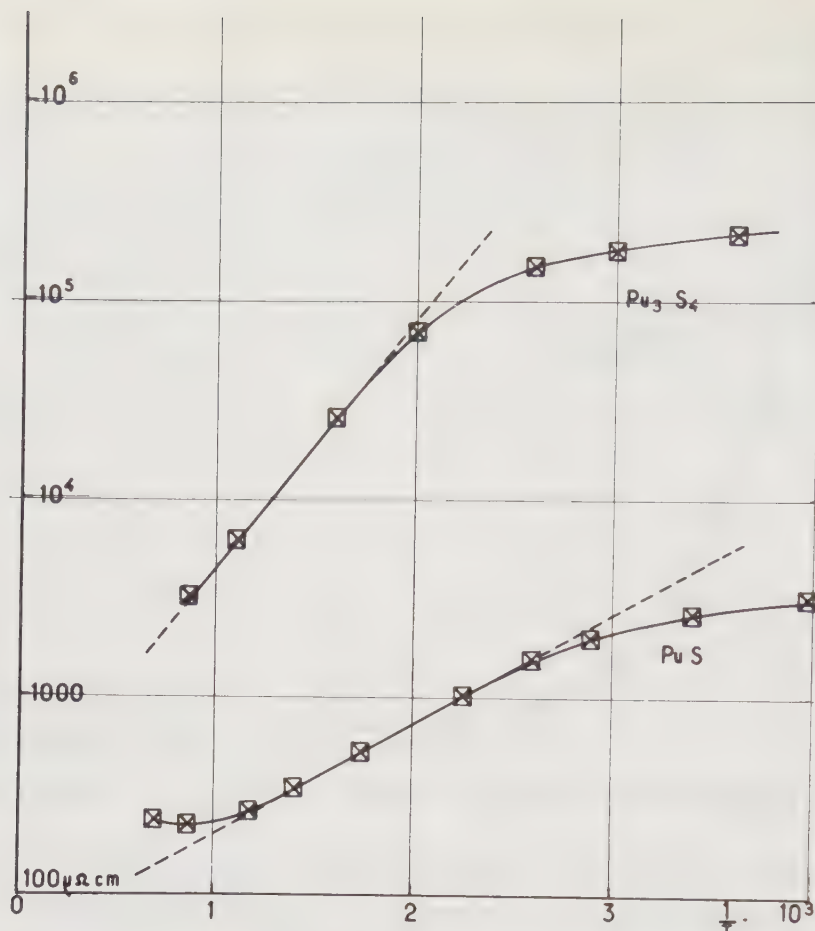


Figure 17 : Variation du logarithme de la résistivité électrique en fonction de l'inverse de la température absolue

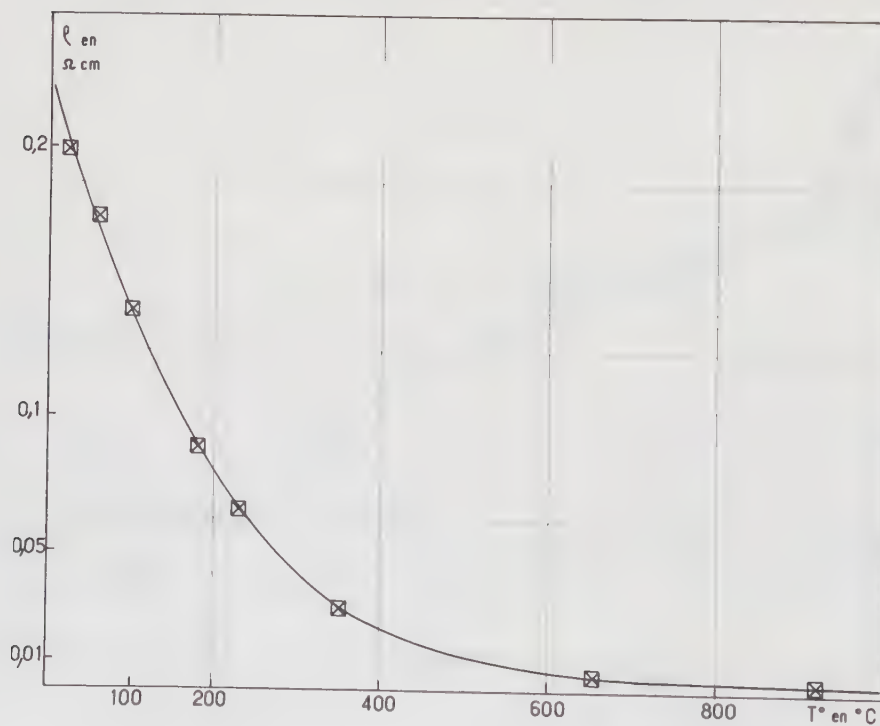


Figure 18 : Variation de la résistivité électrique de Pu_3S_4 entre 0 et 1000°C

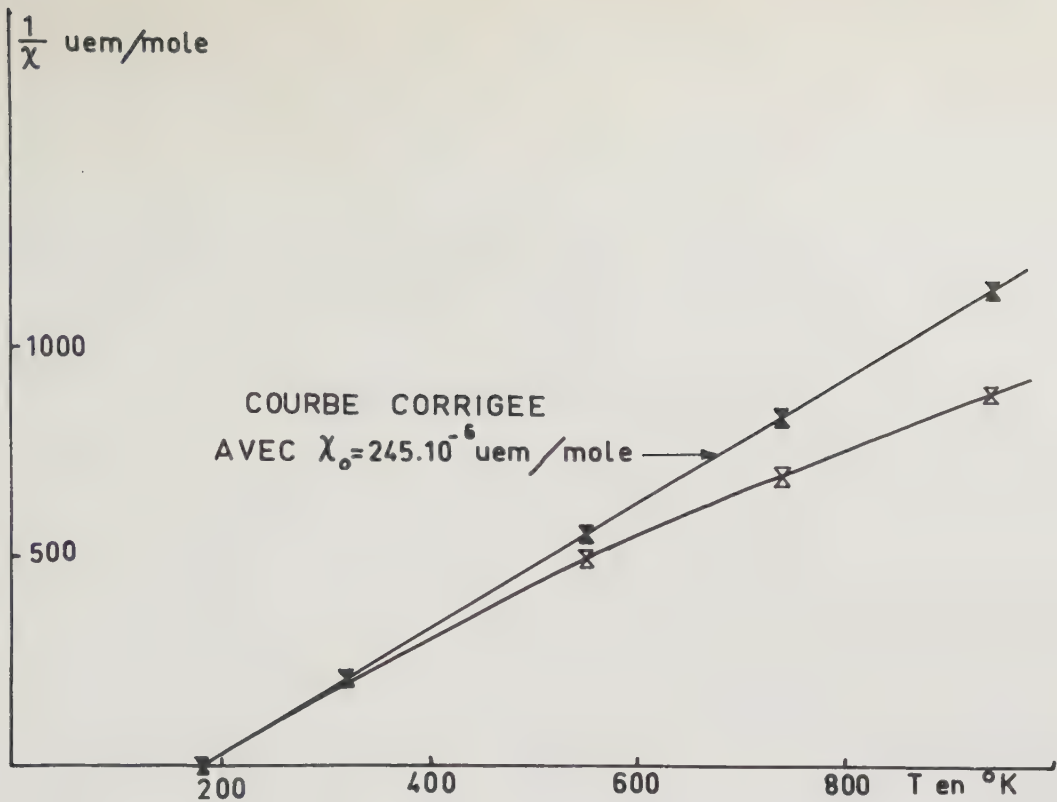


Figure 19 : Variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique de US entre le point de Curie (180°K) et 1000°K. La courbe supérieure représente la fonction $\frac{1}{\chi - \chi_0} = f(T)$

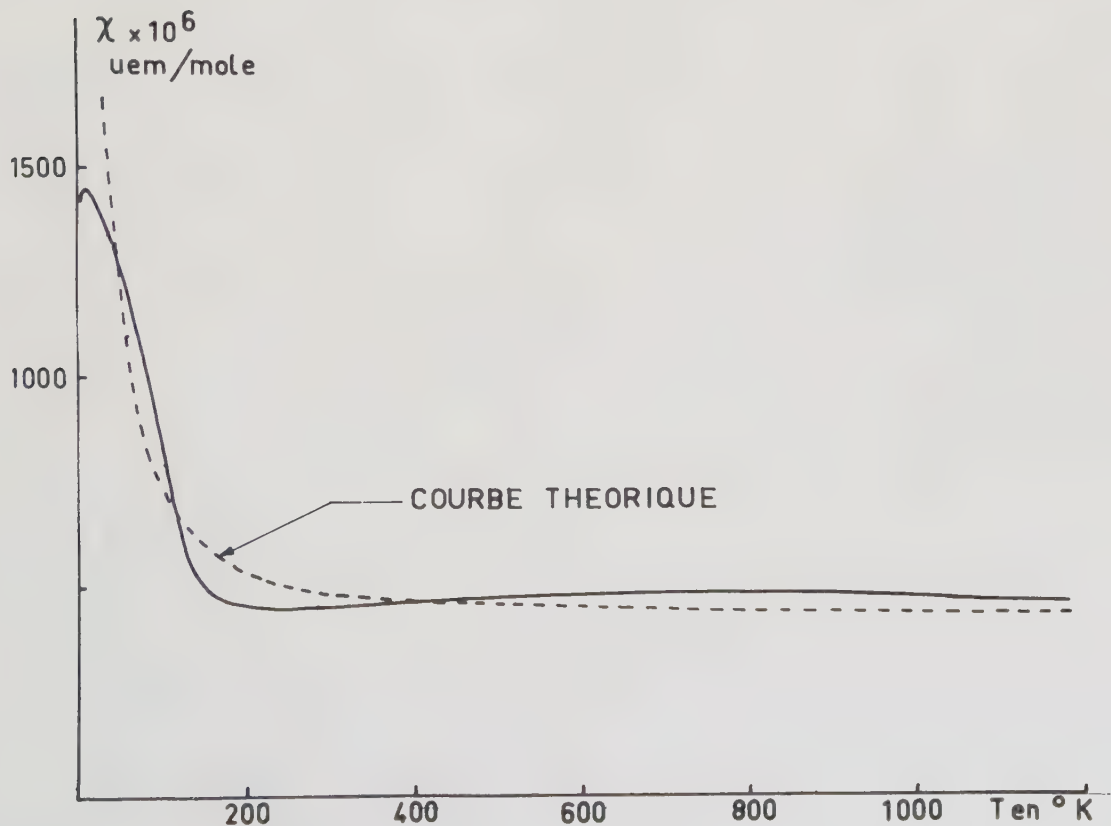


Figure 20 : Susceptibilité magnétique de Pu S entre 4° et 1200°. La courbe en tiret représente la susceptibilité théorique calculée en supposant la présence d'ion Pu^{3+} .

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

VU

LE PRESIDENT DU JURY

J. BENARD

VU ET APPROUVE

PARIS, LE 19 FEVRIER 1969

LE DOYEN DE LA FACULTE DES SCIENCES

DE PARIS

Marc ZAMANSKY

VU

ET PERMIS D'IMPRIMER

LE RECTEUR DE L'ACADEMIE

DE PARIS

Jean ROCHE

